

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

~ КЛАССИКИ НАУКИ ~



ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ ГАЗОВ

ТЕРМОДИНАМИКА

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ

Ответственный редактор

Л. С. ПОЛАК



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1984

С Е Р И Я «К Л А С С И К И Н А У К И»

Серия основана академиком С. И. Вавиловым

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

И. Е. Дзялошинский (заместитель председателя),
А. Ю. Ишлинский, П. Л. Капица (председатель), *С. П. Капица,*
Б. М. Кедров, И. Л. Кнунянц, А. Н. Колмогоров, С. Р. Микулинский,
Л. С. Полак, Я. А. Смородинский,
А. С. Спирин, В. А. Энгельгардт, А. Л. Яншин

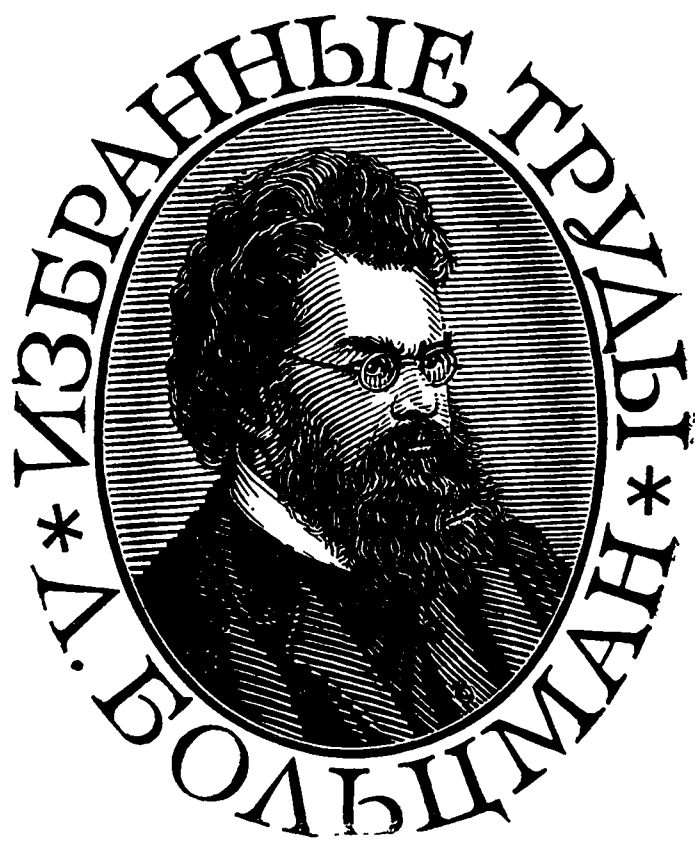
Б о л ь ц м а н Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики.— М.: Наука, 1984.— 590 с.

Издание научных трудов выдающегося австрийского физика-теоретика второй половины XIX в. Л. Больцмана включает впервые переведенные на русский язык его основополагающие работы по теории газов, термодинамике, статистической механике и другим проблемам физики.

Книга рассчитана на исследователей, занимающихся сложными вопросами развития многих областей науки, а также на историков науки.

Рецензенты

доктора физико-математических наук
Б. М. Болотовский, Я. А. Смородинский



ОТ РЕДАКТОРА

Людвиг Больцман (1844—1906) — замечательный австрийский физик, работы которого имеют непреходящую ценность прежде всего в силу широты и глубины рассмотренных им фундаментальных физических проблем.

Его в полном смысле слова классические исследования в области молекулярно-кинетической теории, статистической механики, теории излучения явились не только важнейшим этапом развития познания мира, не только внесли существенно новые черты в физическую картину мира и логику научного исследования, но и поставили перед наукой многочисленные новые вопросы, актуальность которых растет с развитием теоретической и прикладной физики и техники.

Установление связи между энтропией и вероятностью состояния, максвелл-больцмановское распределение, кинетическое уравнение Больцмана, *H*-теорема, закономерности поведения неравновесных систем, проблема флуктуаций, закон излучения Стефана — Больцмана — вот далеко не полный перечень основных результатов теоретических исследований Больцмана, внесших существенно новые черты в физическую картину мира. Они служат неиссякающим источником поистине бесчисленных научных исследований и технических приложений.

Кроме перечисленных основополагающих исследований, Больцману принадлежат важные работы по теории электромагнитного поля, эффекту Холла, наследственной механике и другим вопросам теоретической и экспериментальной физики, а также математики.

Л. Больцман был блестящим популяризатором науки. Его популярные статьи и речи и сегодня читаются с не меньшим интересом, чем в годы их написания.

Отдельные статьи и речи Л. Больцмана из его «*Populäre Schriften*» были переведены на русский язык (*Больцман Л. Очерки методологии физики. М.: Изд. Тимирязевского института, 1929; Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970*). На русском языке была также опубликована книга Л. Больцмана «Лекции по теории газов» (М.: Гостехиздат, 1956).

Оригинальные научные статьи Больцмана, включенные в настоящее издание, переведены на русский язык впервые.

Содержание книги составляют основные работы Больцмана по молекулярно-кинетической теории, статистической механике (и ее связи с вторым началом термодинамики), закону излучения и некоторым общим проблемам физики. В разделе Дополнения помещены материалы дискуссий по проблемам молекулярно-кинетической теории и основам статистической механики, в которых принимал участие Л. Больцман.

В разделе Приложения помещены статья о жизни и научном творчестве Л. Больцмана, библиография и комментарии. Цифрами в квадратных скобках отмечены места в основном тексте, к которым относятся комментарии.

Л. С. Полак

І. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ, ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

О МЕХАНИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ *¹

Тождественность первого начала механической теории теплоты и принципа живых сил известна уже давно. Второе же начало занимает совершенно исключительное положение; несмотря на то что неоднократно предлагались его доказательства, все они, как это вполне очевидно, представляют собой окольные пути.

Целью данной статьи является изложение чисто аналитического, полного и всеобщего доказательства второго начала теории теплоты, а также нахождение соответствующего ему начала механики [¹].

І. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Нам прежде всего понадобится определить одно из главных понятий общего учения о теплоте — понятие температуры, которое до сих пор все еще нельзя считать достаточно точно и однозначно установленным. При этом, очевидно, мы будем действовать в полном согласии с духом механической теории теплоты, если сначала установим экспериментальное определение температуры, а затем исследуем, какая функция от величин, определяющих молекулярное движение, обладает такими свойствами, которые позволяют ей считаться представителем того, о чем природа извещает нас как о температуре.

Первой и самой необходимой частью определения температуры является тот факт, что любые тела одинаковой температуры, соприкасаясь друг с другом, не могут обмениваться теплотой и, следовательно, живой силой атомных движений. Поэтому мы должны отыскать условия, необходимые для такого теплового равновесия.

С этой целью мы рассмотрим два произвольных соприкасающихся тела, состоящих из атомов, между которыми действуют силы, величина которых, вообще говоря, является некоторой функцией расстояния между двумя атомами. Кроме этого, соприкосновение этих тел должно осуществляться так, что оно не вызывает ни уплотнения, ни разрежения ни одного из них, ибо в обоих случаях возникают изменения температуры, что должно приводить к нарушению теплового равновесия. Дру-

* Wien. Ber., 1866, Bd. 53, S. 195—220. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Предварительное объявление об этой работе см. в «Wien. Anz.», 8 февраля 1866, Bd. 3, S. 36.

гими словами, давление должно быть одинаковым во всех направлениях.

Рассмотрим теперь специально взаимодействие некоторого атома первого тела с массой m и скоростью s с некоторым атомом второго тела, обладающим массой M и скоростью C . Предположим, что скорости остальных атомов выбраны так, что эти атомы в среднем не получают живую силу от атомов m и M и не отдают ее им, а также что они в среднем не изменяют проекцию поступательного движения общего центра тяжести этих двух атомов на произвольное направление. Это должно иметь место при условии, что состояния обоих тел действительно устойчивы в нашем смысле. (Для случая, когда оба тела покоятся, среднее движение центра тяжести равно нулю; однако введение этого ограничения не является необходимым.)

Найдем теперь условие того, что атом m не получает в среднем и от атома M живой силы, а что, следовательно, и между ними имеет место тепловое равновесие. Из наших предположений вытекает, что по истечении некоторого определенного промежутка времени, начало и конец которого мы обозначим через t_1 и t_2 соответственно, сумма живых сил обоих атомов, так же как и движение их общего центра тяжести в некотором произвольном направлении, не изменяется. Следовательно, если мы обозначим через v и V скорости по истечении этого промежутка времени, через φ и Φ — углы, образуемые скоростями s и C с некоторой произвольно выбранной в пространстве прямой G , через ϑ и θ — углы, которые образуют плоскости, проведенные через направление s и C и прямую G , с некоторой также произвольно выбранной плоскостью, проходящей через G , и, наконец, через φ' , Φ' , ϑ' и θ' — соответствующие углы, относящиеся к состоянию, имеющему место по истечении промежутка времени $t_2 - t_1$, то будут справедливы следующие уравнения:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2}, \quad (1a)$$

$$mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' = mc \cos \varphi + MC \cos \Phi; \quad (1b)$$

$$mv \sin \varphi' \cos \vartheta' + MV \sin \Phi' \cos \theta' = mc \sin \varphi \cos \vartheta + MC \sin \Phi \cos \theta, \quad (2)$$

$$mv \sin \varphi' \sin \vartheta' + MV \sin \Phi' \sin \theta' = mc \sin \varphi \sin \vartheta + MC \sin \Phi \sin \theta.$$

Теперь мы хотим выбрать положение прямой G так, чтобы выполнялись уравнения

$$mv \sin \varphi' \cos \vartheta' = mc \sin \varphi \cos \vartheta \quad (3)$$

и

$$mv \sin \varphi' \sin \vartheta' = mc \sin \varphi \sin \vartheta.$$

Тогда в силу уравнений (2) будем иметь также

$$\begin{aligned} MV \sin \Phi' \cos \theta' &= MC \sin \Phi \cos \theta, \\ MV \sin \Phi' \sin \theta' &= MC \sin \Phi \sin \theta. \end{aligned} \quad (4)$$

Это условие будет выполнено и в том случае, если мы помножим все силы, которые действуют на m , на бесконечно малые промежутки времени, в течение которых они действовали, и будем мыслить их приложенными к некоторой произвольной точке пространства, а направление результирующей всех этих сил примем за прямую G . Если, дальше, X , Y и Z представляют собой силы, которые действуют в некоторый момент времени на m в направлении координатных осей, то G является равнодействующей трех упомянутых сил, также действующих по координатным осям:

$$\int_{t_1}^{t_2} X dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Y dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Z dt.$$

Если далее возвести в квадрат каждое из уравнений (3), сложить их и, наконец, разделить на $2m$, то получим

$$\frac{mv^2}{2} \sin^2 \varphi' = \frac{mc^2}{2} \sin^2 \varphi; \quad (5)$$

подобным образом из уравнений (4) получим

$$\frac{MV^2}{2} \sin^2 \Phi' = \frac{MC^2}{2} \sin^2 \Phi. \quad (6)$$

С учетом новых уравнений (5) и (6) уравнение (1а) преобразуется к виду

$$\frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} + \frac{MV^2 \cos^2 \Phi'}{2} = \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2} + \frac{MC^2 \cos^2 \Phi}{2}, \quad (7)$$

так что живую силу, которая передана атому m ,

$$l = \frac{mv^2}{2} - \frac{mc^2}{2},$$

можно выразить также как

$$l = \frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} - \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2}. \quad (8)$$

Исключая из уравнений (7) и (1б) сначала V , а затем v , получим для v и V вытекающие из теории соударений известные системы определяющих уравнений

$$v \cos \varphi' = c \cos \varphi,$$

$$V \cos \Phi' = C \cos \Phi$$

и

$$v \cos \varphi' = \frac{2MC \cos \Phi + (m - M) c \cos \varphi}{m + M},$$

$$V \cos \Phi' = \frac{2mc \cos \varphi + (M - m) C \cos \Phi}{m + M}.$$

Первая система дает значения скоростей перед промежутком времени $t_2 - t_1$, и если бы она была справедлива также и после этого проме-

жутка, то она приводила бы к $l=0$, т. е. тепловое равновесие не нарушалось бы; однако значение v из второй системы, подставленное в уравнение (8), дает

$$l = \frac{2mM}{(m+M)^2} [MC^2 \cos^2 \Phi - mc^2 \cos^2 \varphi + (m-M)cC \cos \varphi \cos \Phi]. \quad (9)$$

После того, как m и M приобретают скорости v и V , только что описанный процесс начнется заново, причем теперь v и V играют роль c и C , и так далее до бесконечности. Спрашивается, когда живая сила, сообщенная m , будет в среднем равна нулю? Сначала мы рассмотрим углы φ и Φ ; очевидно, что при многообразии сил, действующих на m , и произвольности направления движения атомов (поскольку здесь не идет речь о регулярных движениях, так как они распространяются согласно другим законам движения, определяющимся их природой) никакие из указанных углов не находятся в определенном отношении. Поэтому вполне целесообразно сделать единственно разумное предположение, что любое направление в пространстве при некотором определенном направлении G является равновероятным для скоростей c и C . Простые соображения приводят к тому, что из этого можно найти среднее значение l' живой силы, переданной по всем возможным направлениям, умножив значение l , определяемое уравнением (9), на $\varphi d\varphi/2$ и интегрируя по φ от 0 до π ; то же самое будет справедливым для Φ . Выполнив интегрирование, получим

$$l' = \frac{4mM}{3(m+M)^2} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right).$$

Далее наступают моменты времени, в которых первый из обсуждаемых процессов прекратится и начнется второй или прекратится второй и начнется третий и т. д. для каждой величины

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2}$$

и для каждой скорости и каждого направления скорости общего центра тяжести обоих атомов, с помощью которых всегда можно охарактеризовать начало процесса. Эти величины, вообще говоря, распределены в течение всего времени таким образом, что некоторая скорость тем чаще встречается в некоторый данный момент времени, чем чаще она имеет место и чем большее время продолжает существовать, или наоборот: различные скорости возникают именно потому, что быстро и нерегулярно сообщаемая атому живая сила снова быстро отнимается от него, и отношение времени, в течение которого некоторая определенная скорость имеет место, ко всему времени будет поэтому тем больше, чем большим числом процессов эта скорость вновь приобретается. Принимая во внимание данное обстоятельство, умножим указанное отношение на величину l' , соответствующую каждой скорости, и, интегрируя по всем скоростям, с учетом обмена скоростями мы получим среднее зна-

чение для l' . Обозначим его через L :

$$L = \frac{4mM}{3(m+M)^2} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right), \quad (10)$$

причем должны приниматься во внимание только те скорости, для которых

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

равно как и скорость общего центра тяжести, являются определенными, или, если угодно, лежат между двумя бесконечно близкими граничными значениями. Однако, поскольку безразлично, какое именно значение я выберу, то L должно обращаться в нуль для любого выбранного значения, если имеет место равенство температур; поэтому и движение центра тяжести также не должно зависеть от выражения $mc^2/2 + MC^2/2$, и для него должно быть

$$\int \frac{MC^2}{2} dt / \int dt = \int \frac{mc^2}{2} dt / \int dt,$$

(интегралы в левой и правой частях не обязательно должны браться в одних и тех же пределах). Эти пределы не должны зависеть от случайностей, содержащихся в средних значениях живых сил. Таким образом, температура оказывается некоторой функцией средней живой силы некоторого атома. Теперь мы можем определить эту функцию так, что:

1. Для одинакового увеличения температуры одних и тех же тел необходимы тем более точно одинаковые количества теплоты, чем с большей степенью можно допустить отсутствие совершения работы с помощью этой теплоты; непосредственно очевидно, что если это условие выполняется, то температура должна иметь такой вид

$$T = A \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + B. \quad (11)$$

2. Переданное количество теплоты пропорционально разности температур. Формула (10) говорит о том, что T тогда тоже принимает форму (11); однако, чтобы доказать это более строго, необходимо предпринять дополнительные сложные исследования; мы здесь не будем их производить, поскольку упомянутое обстоятельство ни разу в общем виде не доказывалось экспериментально, а Клаузиус даже нашел для газов другой закон теплопроводности. Во всяком случае, если принять для T значение, которое дает уравнение (11), уравнение (10) все-таки доказывает, что посредством теплопроводности теплота всегда передается от более горячих тел более холодным.

3. Для идеальных газов расширение, или, точнее, произведение давления на объем, пропорционально (абсолютной) температуре. Так как

известно, что это произведение пропорционально средней живой силе поступательного движения молекул, то отсюда следовало бы выражение (11) с $B=0$ для абсолютной температуры, если бы существовало доказательство того, что средняя живая сила поступательного движения молекул должна быть пропорциональна средней живой силе атомов.

Попытка найти это доказательство будет предпринята ниже.

II. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СРЕДНЕЙ ЖИВОЙ СИЛОЙ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ И СРЕДНЕЙ ЖИВОЙ СИЛОЙ АТОМОВ

Чтобы отыскать это соотношение, мы хотим пойти точно таким же путем, как и в предыдущем выводе, в котором мы нашли объяснение нерегулярной передачи живой силы с помощью упругих соударений. Пусть молекула газа состоит из нескольких атомов с массами $m, m_1, m_2, \dots$ и скоростями $c, c_1, c_2, \dots$. Как и раньше, мы рассмотрим воздействие атома m на какой-нибудь другой атом M , входящий либо в состав одной из остальных молекул газа, либо принадлежащий к окружающим этот газ твердым или жидким телам. Пусть рассматриваемая молекула сначала находится за пределами сферы действия M , затем соударяется с молекулой, содержащей M , и, наконец, снова удаляется из сферы ее действия. Подождем до тех пор, пока (возможно, после разнообразных других соударений) $m_1, m_2, \dots$ приобретут те же самые скорости (по величине и направлению), какими они обладали сначала. Тогда для m и M будут справедливы следующие уравнения, смысл которых известен из предыдущего:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

$$mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' = mc \cos \varphi + MC \cos \Phi,$$

$$mv \cos \chi' + MV \cos X' = mc \cos \chi + MC \cos X,$$

$$mv \cos \psi' + MV \cos \Psi' = mc \cos \psi + MC \cos \Psi,$$

где снова v и V — скорости в конце рассматриваемого промежутка времени, φ, Φ, φ' и Φ' — углы, образуемые скоростями c, C, v и V с прямой G , выбранной точно так же, как и прежде для m и M ; χ, X, χ' и X' , а также ψ, Ψ, ψ' и Ψ' — углы, образуемые этими скоростями с двумя прямыми, перпендикулярными друг к другу и G . Соответствующие величины, относящиеся к $m_1, m_2, \dots$, мы будем обозначать соответственно индексами 1, 2... Как и раньше, получаем уравнения

$$v \cos \varphi' = \frac{2MC \cos \Phi + (m - M) c \cos \varphi}{m + M},$$

$$v \cos \chi' = c \cos \chi,$$

$$v \cos \psi' = c \cos \psi.$$

(12)

Перейдем теперь к обсуждению приращения λ , которое получает живая сила поступательного движения центра тяжести молекулы по истечении рассматриваемого промежутка времени. Прежде всего, если ξ, η, ζ и ξ', η', ζ' обозначают проекции скоростей центра тяжести до и после рассматриваемого промежутка времени на направление G и на два направления, перпендикулярные к нему, то

$$\lambda = \frac{m + m_1 + m_2}{2} (\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 - \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2). \quad (13)$$

Далее, если обозначить через $\sum \alpha_k$ сумму, в которой индексы при α пробегают значения $1, 2, \dots$, то окажется, что

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{mc \cos \varphi + \sum m_k c_k \cos \varphi_k}{m + \sum m_k}, \\ \eta &= \frac{mc \cos \chi + \sum m_k c_k \cos \chi_k}{m + \sum m_k}, \\ \zeta &= \frac{mc \cos \psi + \sum m_k c_k \cos \psi_k}{m + \sum m_k}; \end{aligned}$$

отсюда

$$\begin{aligned} \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 &= \frac{1}{\left(m + \sum m_k\right)^2} \left\{ mc^2 + \sum m_k^2 c_k^2 + 2mc \cos \varphi \sum m_k c_k \cos \varphi_k + \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum \sum m_k c_k \cos \varphi_k m_l c_l \cos \varphi_l \dots \right\}, \quad (14) \end{aligned}$$

далее следуют члены, содержащие χ и ψ вместо φ . Смысл двойной суммы ясен.

Подставим выражения для ξ', η', ζ' , аналогичные формулам для ξ, η, ζ ; приняв во внимание уравнения (12), найдем

$$\xi' = \frac{m [2MC \cos \Phi + (m - M) c \cos \varphi] + (m + M) \sum m_k c_k \cos \varphi_k}{(m + M) \left(m + \sum m_k\right)};$$

$$\eta' = \eta; \quad \zeta' = \zeta;$$

отсюда, наконец, получим согласно уравнению (13)

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{m^2 [2M^2 C^2 \cos^2 \Phi + 2M (m - M) c C \cos \varphi \cos \Phi - 2m M c^2 \cos^2 \varphi]}{(m + M)^2 \left(m + \sum m_k\right)} + \\ &\quad + \frac{2m M (C \cos \Phi - c \cos \varphi) \sum m_k c_k \cos \varphi_k}{(m + M) \left(m + \sum m_k\right)}. \quad (15) \end{aligned}$$

Здесь m и M являются совершенно случайно выбранными атомами; поэтому, как и раньше, мы можем предположить, что направления их скоростей при выбранных сумме их живых сил и движении их центра тяжести не зависят друг от друга, а также от направления G ; последнее, очевидно, совершенно произвольно относительно направлений s и S . Поэтому мы можем найти среднее значение по всем Φ , умножая на $\sin \Phi d\Phi/2$ и интегрируя в пределах от 0 до π ; таким образом мы произведем вычисление всех членов, не зависящих от φ и $\varphi_1, \varphi_2 \dots$.

Однако с $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ дело обстоит иначе; а именно, если бы углы, образуемые скоростями остальных атомов молекулы с произвольными прямыми G , зависели в определенном смысле от φ , то если $f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$ означало бы вероятность того, что φ лежит в промежутке между φ и $\varphi + d\varphi$, а φ_k — в промежутке φ_k и $\varphi_k + d\varphi_k$, выражение

$$f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k d\varphi d\varphi_k}{4}$$

не выполнялось бы с необходимостью.

Поэтому последний член формулы (15) нужно умножить на $f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$ под знаком суммы и дважды проинтегрировать от 0 до π , что вместе с ранее упомянутым интегрированием дает среднее значение

$$\lambda' = \frac{4m^2M}{3(m+M)^2(m+\sum m_k)} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right) -$$

$$- \frac{2M}{(m+M)(m+\sum m_k)} \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \sum m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k.$$

Производя здесь, совершенно так же, как и в случае с l' , усреднение скоростей по времени, мы получим в качестве среднего значения увеличения живой силы поступательного движения молекулы

$$\Lambda = \frac{4m^2M}{3(m+M)^2(m+\sum m_k)} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right) -$$

$$- \frac{2M \int \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \sum m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{(m+M)(m+\sum m_k) \int dt},$$

где интегрирование по времени снова распространяется на достаточно большой произвольный интервал. Пусть теперь газ находится в некотором стационарном состоянии, так что при молекулярных соударениях в среднем ни живая сила поступательных движений не превращается в живую силу атомов молекулы (ею являются колебания относительно поступательного положения равновесия молекулы или вращение моле-

кул), не влияющую на движение их центра тяжести, ни наоборот; тогда должно быть $\Lambda=0$.

Принимая во внимание, кроме этого, уравнения, найденные как условия теплового равновесия между $M, m, m_1 \dots$

$$\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{m_1 c_1^2}{2} dt}{\int dt} \dots, \quad (16)$$

получим условие

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \sum m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = 0, \quad (17)$$

с помощью которого легко определяется средняя живая сила поступательного молекулярного движения P . Для этого нужно вычислить уже известным образом среднее значение величины $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, определяемой уравнением (14), и умножить его на

$$(m + \sum m_k)^{1/2}.$$

В результате получим

$$P = \frac{1}{m + \sum m_k} \left\{ \frac{m \int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \frac{\sum m_k \int \frac{m_k c_k^2}{2} dt}{\int dt} + \right. \\ + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \sum m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} + \\ + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \sum \sum m_k m_l c_k \cos \varphi_k c_l \cos \varphi_l f(\varphi_k, \varphi_l) d\varphi_k d\varphi_l dt}{\int dt} + \\ \left. \dots \dots \dots \right\},$$

куда снова должны быть добавлены соответствующие члены с χ и ψ . Вторая строка здесь обращается в нуль вследствие уравнений (17); далее, легко убедиться, что, если к $m_1, m_2, \dots$ применить те же самые рассуждения, что и для m , то третья строка также становится равной нулю. Кроме этого, мы уже напоминали, что G представляет собой прямую,

проведенную произвольным образом относительно φ ; следствием этого является то, что уравнение (17) остается справедливым и для всех прямых, в том числе и тех, которые получаются, если вместо φ подставить χ и ψ , так что все следующие строки в выражении для P также обращаются в нуль. Что же касается первой строки, то она с учетом уравнения (16) принимает вид

$$\frac{m \int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \frac{\sum m_k \int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt},$$

и мы получаем, следовательно, разделив на $m + \sum m_k$, простое выражение

$$P = \int \frac{mc^2}{2} dt / \int dt,$$

т. е. средняя живая сила поступательного движения молекулы равна средней живой силе атома.

Поскольку выражение pv (произведение давления на объем) для идеальных газов пропорционально первой из этих средних живых сил, то отсюда следует, что оно будет пропорционально и последней, и поэтому для выполнения уравнения

$$pv = T_{\text{const}}$$

необходимо предположить, что температура пропорциональна средней живой силе атома.

Здесь следует еще вкратце заметить: если допустить, что угол, образуемый скоростью атома с некоторой произвольной прямой, будет совершенно независимым от углов, образуемых скоростями остальных атомов той же молекулы с той же самой прямой, то условие (17) также будет выполняться.

Следовательно, мы получаем

$$f(\varphi, \varphi_k) = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k}{4}$$

и

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi c \cos \varphi c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = \frac{\int_0^\pi c c_k dt \int_0^\pi d \cos^2 \varphi \int_0^\pi d \cos^2 \varphi_k}{16 \int dt} = 0,$$

и не кажется невероятным, что вышеупомянутые предположения действительно имеют место в природе; по крайней мере, здесь доказано, что в случае их справедливости поступательное движение и внутреннее движение молекулы находятся в равновесии, и неверно полагать, что эта независимость направлений движений атомов должна нарушаться.

III. ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНОВ АМПЕРА², ДЮЛОНГА — ПТИ И НЕЙМАНА ДЛЯ ГАЗОВ

Мы хотим использовать только что полученное выражение для P для вывода некоторых соотношений, относящихся к теории газов, которые хотя и не являются необходимыми для главной цели данной статьи, но все же естественным образом примыкают к вышесказанному. Мы предположим, что газ содержит N молекул, каждая молекула пусть состоит из α атомов первого из элементов, образующих газ с массой m и средней живой силой $mc^2/2$, кроме того, — из α_1 атомов второго элемента с массой m_1 и живой силой $m_1c_1^2/2$ и т. д., всего в молекуле пусть будет n атомов. Прежде всего здесь необходимо абстрагироваться от имеющегося в газе эфира, в то время как ранее атомы всюду могли быть как атомами эфира, так и атомами тел. Тогда произведение давления на объем газа будет равно

$$pv = 2NP/3 = Nmc^2/3 \quad (18)$$

согласно формуле, выведенной Крёнигом, Ранкином [³] и Клаузиусом. Если для простоты коэффициент пропорциональности положить равным единице, как мы всегда будем делать и в дальнейшем, то температура будет равна

$$T = mc^2/2. \quad (19)$$

Разделив (18) на (19), получим

$$pv/T = 2N/3,$$

т. е. число молекул в произвольном газе для одинаковых значений pv/T одинаково — закон Ампера.

Далее, полная живая сила, содержащаяся в газе, которая одновременно представляет собой количество теплоты (если мы будем измерять теплоту в единицах работы), будет равна

$$Q = N \left(\frac{\alpha mc^2}{2} + \frac{\alpha_1 m_1 c_1^2}{2} + \frac{\alpha_2 m_2 c_2^2}{2} \dots \right) = \frac{Nnmc^2}{2}.$$

Сообщим газу количество теплоты ΔQ при постоянном объеме и обозначим изменение всех величин знаком Δ ,

$$\Delta Q = Nnm\Delta \frac{c^2}{2}, \quad \Delta T = m\Delta \frac{c^2}{2};$$

тогда теплоемкость, отнесенная к единице объема при постоянном объеме, будет равна.

$$\gamma = \frac{\Delta Q}{v\Delta T} = \frac{Nn}{v} = \frac{3p}{2T} n.$$

² Закон Авогадро. (Примеч. Д. Хазенорля [²].)

Итак, γ является постоянным и (поскольку мы предположили, что единицы объема взяты при одинаковой температуре и одинаковом давлении) пропорциональным числу атомов в молекуле, и, следовательно, согласно предыдущему закону γ пропорционально сумме объемов простых газов, которые составляют вместе один объем. Этот закон вывел Массон в своей статье «О взаимосвязи физических свойств тел» [4]; им установлены экспериментально немногочисленные исключения. Отсюда сразу же вытекает, что теплоемкость при постоянном объеме, отнесенная к единице веса, пропорциональна числу атомов в молекуле.

Сообщим теперь газу количество теплоты $\Delta'Q$ при постоянном давлении. Будем иметь

$$\Delta'Q = Nnm\Delta' \frac{c^2}{2} + p\Delta'v, \quad \Delta'T = m\Delta' \frac{c^2}{2}.$$

Величину $p\Delta'v$ легко определить из уравнения (18), которое при неизменном p дает

$$p\Delta'v = \frac{2}{3} Nm\Delta' \frac{c^2}{2};$$

отсюда

$$\Delta'Q = Nm\Delta' \frac{c^2}{2} \left(n + \frac{2}{3} \right);$$

следовательно, теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к единице объема, будет равна

$$\gamma' = \frac{\Delta'Q}{v\Delta'T} = \frac{p}{T} \left(\frac{3n}{2} + 1 \right) \text{ и } \gamma' - \gamma = p/T,$$

отсюда, наконец, получаем

$$2\gamma/3(\gamma' - \gamma) = n.$$

С помощью этой формулы можно непосредственно рассчитать число атомов в молекуле; однако здесь имеет место одна существенная трудность: если при вычислениях γ'/γ принято для воздуха и большинства простых газов равным 1,411, то для n получается число, немного превышающее 1,5,—результат, который, вообще говоря, не представляется правильным. Поэтому следовало бы предположить, что упомянутые газы состоят из двух частей, в одной из них молекула содержит один, а в другой — два атома. Не более вероятно предположение, что это расхождение проистекает из-за пренебрежения массой содержащегося в газе эфира. Определяя $(\gamma' - \gamma)/\gamma$ из полученных Реньо [5] данных по теплоемкости газов, согласно которым $\gamma' - \gamma$ постоянно и равно 0,0696, и принимая во внимание, что при наблюдении γ содержит также теплоту, превратившуюся во внутреннюю работу, вследствие чего $(\gamma' - \gamma)/\gamma$ с необходимостью оказывается слишком малым, получаем в итоге для кислорода, водорода, азота, окиси азота, закиси углерода, хлористого

водорода $n=1,5$; для хлора, брома, сероводорода, водяного пара, аммиака $n=2$; для закиси азота, углекислоты, серной кислоты, углеводородов $n=2,5$; для сероуглеродов $n=3$ и т. д. Из абсолютных значений этих чисел можно усмотреть, что, как оказывается, они соответствуют не числу атомов в молекуле, вычисленному согласно закону Ампера, а числу, превышающему его чаще всего на 1 или 2 единицы; конечно, должно казаться странным, что значения для $(\gamma' - \gamma)/\gamma$, определенные Массоном по звучанию наполненной газом трубки, действительно ведут себя, за немногими исключениями, как число атомов. Примем к тому же во внимание, что числа, найденные Дюлонгом, тоже ведут себя совершенно по-другому (а о более ранних опытах и говорить нечего). Следует, конечно, признаться, что экспериментальные данные еще очень плохо согласуются между собой, чтобы на них можно было основывать серьезные теоретические выводы о составе газов. Однако представляется весьма вероятной гипотеза, выдвинутая Клаузиусом, согласно которой даже в простых газах в одной молекуле объединяется по меньшей мере два атома.

IV. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ВТОРОГО НАЧАЛА МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ

Найденное понятие температуры дает возможность перейти к доказательству второго начала механической теории теплоты, а именно, оно должно быть получено в самой общей, первоначально найденной Клаузиусом форме

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (20)$$

Мы хотим, не вводя в расчеты слишком много новых величин, сначала рассмотреть случай, когда в течение всего процесса давление и противодействие равны, а внутри тела имеет место или тепловое равновесие, или стационарный поток тепла. В силу этого тело остается в своем мгновенном состоянии, если процесс будет прерван в какое-то произвольное время. В этом случае в выражении (20) надо взять знак равенства. Будем считать, что тело первоначально в течение определенного времени находится при постоянных температуре, объеме и давлении. Тогда атомы будут в общем описывать криволинейные траектории, двигаясь с переменными скоростями. Мы хотим теперь предположить, что каждый произвольно выбранный атом, находящийся в каком-либо состоянии, по прошествии некоторого (также произвольно большого) времени, начало и конец которого обозначим t_1 и t_2 , возвращается в то же самое место с той же скоростью и направлением движения. Он описывает, таким образом, замкнутую кривую и повторяет свое движение после указанного времени, если и не совершенно одинаковым, то, по крайней мере, настолько близким способом, что средняя живая сила атома в течение времени $t_2 - t_1$ может рассматриваться как средняя

живая сила за произвольно большое время. Поэтому температура каждого атома будет

$$T = \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt' (t_2 - t_1).$$

Пусть теперь каждому атому сообщена бесконечно малая живая сила ϵ таким образом, что она каждый раз будет расходоваться на совершение полезной работы и увеличение живой силы именно данного атома, откуда следует, что различные атомы в среднем не передают друг другу этой избыточной живой силы. Если такой способ приобретения осуществляется не с самого начала, то мы подождем столько, сколько понадобится для того, чтобы восстановилось тепловое равновесие или вновь установился стационарный поток, а затем обозначим через ϵ средний получившийся прирост живой силы у каждого атома после совершения им средней работы при изменении состояния. Одновременно с этим давление и объем тела должны изменяться бесконечно мало. Тогда очевидно, что рассматриваемый атом опишет одну из прежних бесконечно мало отличающихся друг от друга кривых. Обозначим через t_1' время, в которое атом окажется в некотором месте новой кривой, находящемся бесконечно близко от места атома в момент времени t_1 ; через t_2' — время, когда атом возвратится на то же место новой кривой с той же скоростью, и найдем изменение интеграла, стоящего в числителе выражения для T :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c ds,$$

где ds представляет собой дифференциал кривой, описываемой атомом, а s_1 и s_2 — дуги, соответствующие временам t_1 и t_2 . Это изменение равно

$$\frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} c ds = \frac{m}{2} \int_{s_1'}^{s_2'} c' ds' - \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c ds,$$

причем штрихи над величинами обозначают их принадлежность измененной кривой, а s_1' и s_2' — дуги новой кривой, соответствующие временам t_1' и t_2' . Чтобы можно было произвести варьирование границ обхода, будем рассматривать ds также как переменную и получим

$$\frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} c ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c ds + c \delta ds); \quad (21)$$

здесь

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta c ds = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2}.$$

Кроме того, если X, Y, Z представляют собой компоненты действующей на атом силы по координатным осям, то

$$d \frac{mc^2}{2} = Xdx + Ydy + Zdz,$$

$$\begin{aligned} \delta d \frac{mc^2}{2} &= \delta X dx + X \delta dx + \delta Y dy + Y \delta dy + \delta Z dz + Z \delta dz = \\ &= d(X \delta x + Y \delta y + Z \delta z) + \delta X dx - dX \delta x + \delta Y dy - dY \delta y + \delta Z dz - dZ \delta z. \end{aligned}$$

Выполняя интегрирование и учитывая при определении константы интегрирования, что если правая часть равна нулю, то должно быть $\delta(mc^2/2) = \epsilon$, получим

$$\begin{aligned} \delta \frac{mc^2}{2} - \epsilon &= X \delta x + Y \delta y + Z \delta z + \\ &+ \int (\delta X dx - dX \delta x + \delta Y dy - dY \delta y + \delta Z dz - dZ \delta z). \end{aligned}$$

Здесь в левой части стоит выражение для разности живых сил; в выражении справа первая строка представляет собой работу, приобретенную атомом, поэтому интеграл во второй строке обязательно представляет живую силу, сообщенную другим атомам; хотя они не должны обращаться в нуль для любого времени, но их среднее значение за промежуток времени $t_2 - t_1$, а поэтому и интеграл по этому промежутку согласно нашему предположению равен нулю. Приняв во внимание этот факт, получим следующую формулу:

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2} &= \frac{t_2 - t_1}{2} \epsilon + \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (X \delta x + Y \delta y + Z \delta z) dt = \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2} \epsilon + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) dt, \quad (22) \end{aligned}$$

которая, впрочем, также следует непосредственно из того обстоятельства, что ϵ представляет собой сумму живой силы, полученной в среднем атомом, и средней работы, совершенной им.

Далее, так как $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$ и $c = ds/dt$, то

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c \delta ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \left(\frac{dx}{dt} d\delta x + \frac{dy}{dt} d\delta y + \frac{dz}{dt} d\delta z \right). \quad (23)$$

Подставляя значения (22) и (23) в уравнение (21), получим

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} c ds &= \frac{t_2 - t_1}{2} \epsilon + \int_{t_1}^{t_2} d \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) = \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2} \epsilon + \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right\}_{t_1}^{t_2}. \end{aligned}$$

Но поскольку атом в моменты времени t_1 и t_1' имеет точно такие же положение и скорость, как в моменты t_2 и t_2' , поэтому вариации в момент времени t_1 также имеют те же самые значения, что и в момент t_2 , так что последний член на обеих границах принимает одно и то же значение и, следовательно, обращается в нуль. В результате остается

$$\varepsilon = m\delta \int_{s_1}^{s_2} cds'/(t_2 - t_1) = 2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt/(t_2 - t_1), \quad (23a)$$

откуда, разделив на температуру, получим [6]

$$\frac{\varepsilon}{T} = \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt / \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt.$$

Прежде всего мы будем считать, что как температура, так и сообщенная теплота будут одинаковы для всех частей тела в течение всего процесса, так что сделанные предположения выполняются; а затем, что сумма всех ε , равная полному количеству теплоты, сообщенной телу, измерена в единицах работы. Обозначая последнюю через δQ , получим, следовательно,

$$\delta Q = \sum \varepsilon = 2 \sum \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}, \quad (24)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum \varepsilon = 2\delta \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$$

Если теперь температура тела меняется от одной его части к другой, то мы можем всегда разложить тело на такие малые элементы dk , в каждом из которых температуру и приобретенное тепло можно считать однородными; обозначая затем теплоту, сообщенную какому-либо из этих элементов как извне, так и от остальных частей тела, через $\delta Q dk$, как и выше, будем иметь

$$\frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt,$$

где суммирование распространяется на все атомы элемента dk . Отсюда

$$\int \frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt,$$

если интеграл, как и сумма, берется по всему телу.

Отсюда очевидно, что интеграл

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk,$$

который был назван Клаузиусом энтропией тела, где одно интегрирование относится к знаку δ , дает

$$2 \sum \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + C, \quad (24a)$$

он обращается в нуль при равных пределах интегрирования, если давление и противодействие всегда равны.

Если бы второе из этих условий не выполнялось, то можно было бы обеспечить это равенство в любой момент добавлением новых сил. Количество теплоты, которое должно быть сообщено в этом последнем случае (объясняемом с помощью сил, добавленных к рассмотренным ранее), чтобы произвести одинаковые изменения объема и температуры тела во всех его частях, должно удовлетворять уравнению

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 0.$$

Однако оно с необходимостью больше, чем действительно приобретенное, благодаря тому, что при расширении тела необходимо еще преодолеть также и давление этих сил, которые всегда положительны; а при сжатии некоторая часть сил давления всегда как бы мысленно удаляется, и поэтому созданная ими теплота в случае одинаковых давлений также должна быть сообщена. Следовательно, для действительно приобретенной теплоты знак равенства больше не будет справедливым, а будет иметь место

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk < 0.$$

Прежде всего я хочу сделать замечание о том, как следует выбрать моменты времени t_1 , t_2 , t_1' и t_2' , а также соответствующие дуги в случае, если после сколь угодно большого промежутка времени атом описывает незамкнутую кривую. Прежде всего моменты времени t_1 и t_2 должны мыслиться отстоящими друг от друга настолько далеко, чтобы средняя живая сила за промежуток времени $t_2 - t_1$ была истинной средней живой силой, следовательно, лучше всего будет, если их выбрать настолько далеко отстоящими друг от друга, насколько только хватит воображения. Далее, t_1' и t_2' должны быть взяты такими, чтобы выражение

$$\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \quad (25)$$

имело смысл для обоих указанных значений. Легко убедиться, что это выражение равно произведению скорости атома на его смещение $\sqrt{\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2}$ и на косинус угла, который образуют оба эти направле-

ния. Второе условие, следовательно, проще всего удовлетворить, если взять в качестве s_1' и s_2' точки, в которых плоскости, проведенные через s_1 и s_2 перпендикулярно к начальной траектории, пересекают варьированную траекторию. В этом случае выражение (25) обращается в нуль на обеих границах. Впрочем, в отличие от вариации интеграла вариация граничных значений обращается в нуль, даже если это условие не выполняется, как будет следовать из дальнейшего. Тогда останутся справедливыми те же самые выводы, которые были сделаны ранее для замкнутых траекторий, и мы снова получаем

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 2 \sum \log \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt},$$

если τ_1 и τ_2 будут границами той траектории, которая соответствует нижнему пределу интегрирования интеграла состояния, выбранного слева. Теперь можно положить, что это значение интеграла, взятого между одинаковыми пределами интегрирования, не обращается в нуль потому, что если описанным выше образом продолжить рассуждения и провести через s_1 нормальную плоскость, через точку ее пересечения с ближайшей кривой снова нормальную плоскость и т. д., то при окончательном возвращении к той же самой кривой мы не обязательно снова попадаем в ту же самую ее точку s_1 . Однако точка, в которую мы попали, окажется на некотором конечном и не возрастающем с увеличением промежутка времени $t_2 - t_1$ расстоянии от s_1 ; поэтому интегралы

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \text{ и } \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt$$

будут отличаться друг от друга только на некоторую конечную величину, так что частное

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt / \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt$$

будет тем более приближаться к единице, а его логарифм — к нулю, чем больше будет возрастать $t_2 - t_1$, а с ним — оба интеграла, т. е. чем точнее взята средняя живая сила. Однако поскольку оба предела для $\iint \frac{\delta Q}{T} dk$ различны, то один из интегралов превосходит другой, вообще говоря, в некоторое конечное число раз; следовательно, их частное и его логарифм, несмотря на бесконечное возрастание обоих, также будут представлять собой конечные числа. Это разъяснение, собственно говоря, представляет собой не более чем математическое уточнение

утверждения, что, если даже траектории не окажутся замкнутыми ни в какое конечное время, они все же могут считаться замкнутыми для бесконечного времени.

Легко видеть, что наши выводы совершенно не зависят от смысла величин, фигурирующих в учении о теплоте, и, следовательно, одновременно доказывают одну из теорем чистой механики, которая соответствует второму началу аналогично тому, как принцип живых сил соответствует первому; этой теоремой, как можно усмотреть из наших расчетов, является принцип наименьшего действия, который в довольно общем виде может быть сформулирован приблизительно следующим образом.

«Если некоторая система точек, находящихся под действием сил, для которых справедлив принцип живых сил, совершает произвольное движение, а затем всем точкам сообщается некоторая бесконечно малая живая сила, и все они вынуждены двигаться по бесконечно близким кривым, то $\delta \sum \frac{m}{2} \int c ds$ равно сумме сообщенных живых сил, умноженной на половину времени, в течение которого происходит движение, если суммы произведения перемещений точек, их скоростей и косинуса угла между ними равны для обеих границ, например если через новые начальные точки проходят плоскости, нормальные прежним траекториям и проведенные через прежние граничные точки».

Если сообщенные живые силы и вариации границ равны нулю, это утверждение означает не что иное, как принцип наименьшего действия в его общепринятой форме.

Эту проблему можно было бы рассмотреть также и с другого конца: если бы второе начало считалось уже достаточно обоснованным, как теоретически, так и экспериментально, или если (как считает Цейнер [7] в новом издании его «Механической теории теплоты») температуру определить как интегрирующий множитель дифференциального выражения для δQ , тогда величина, обратная среднему значению живой силы некоторого атома, была бы интегрирующим множителем δQ и, следовательно, температура должна была бы быть равной произведению этой средней живой силы на некоторую произвольную функцию энтропии. Эта совершенно произвольная функция должна была бы определяться способом, похожим на тот, который был использован в первом разделе; ясно, что с помощью одного только второго начала понятие температуры никогда не удастся освободить от этой произвольной функции.

В заключение я хочу еще посвятить несколько слов вопросу о применимости формулы (24) к расчету теплоемкости. Варьирование уравнения

$$T = \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt / (t_2 - t_1)$$

дает

$$\delta T = \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

теплота δH , израсходованная на повышение температуры, будет найдена путем суммирования δT по всем атомам; она, следовательно, будет равна

$$\delta H = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1},$$

а сравнение с формулой (24) дает

$$\delta Q = 2\delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}.$$

Следовательно, совершенная внешняя и внутренняя работа равна

$$\delta L = \delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} + \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}, \quad (25a)$$

а величина δZ равна

$$\delta Z = \int \frac{\delta L}{T} dk = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} + \Sigma \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

проинтегрировав, получим выражение Z :

$$Z = \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + \Sigma \log(t_2 - t_1) + C, \quad (25b)$$

которое Клаузиус назвал дисгрегацией [8].

Для случая, когда $t_2 - t_1$, которое мы можем рассматривать как период колебаний атома, не изменяется, имеем

$$\delta(t_2 - t_1) = 0,$$

откуда

$$\delta Q = 2\delta H; \quad \delta L = \delta H,$$

т. е. сообщенная теплота разделяется на две части, из которых одна расходуется на нагревание, а другая — на совершение работы.

Предположим, что тело имеет всюду одинаковую температуру и что она всюду равномерно повышается, тогда

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \text{ и } \delta \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

будут одинаковыми для всех атомов, а теплоемкость γ будет выражаться через $\delta Q/p\delta T$, если теплоту и температуру измерять в единицах работы, а p есть вес тела. Отсюда следует

$$\gamma = \frac{\delta Q}{p\delta T} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\frac{p}{N} \left[\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \right]}.$$

Здесь N — число атомов в теле, и если α — атомный вес или, для составных тел, молекулярный вес, а n — число атомов в молекуле, можно показать, что

$$p/N = \alpha/n.$$

Для случая $\delta(t_2 - t_1) = 0$, следовательно, будет $\alpha\gamma/n = 2$; следовательно, произведение теплоемкости на атомный вес в два раза больше, чем для идеальных газов при постоянном объеме, для которых оно равно единице. Подтверждение этого закона, как утверждает Массон, было экспериментально найдено им для твердых тел (см. уже упоминавшуюся статью «О взаимосвязи...» — *Ann. Chim., Ser. III, vol. 53*); следовательно, если это так, то отсюда вытекает такого же рода изохронность колебаний атомов для твердых тел. Вероятно, однако, переход является несколько более сложным, и я, возможно, еще раз возвращусь к вопросу о применении этих формул к твердым телам, так как в них, по-видимому, лежит основание приближенной справедливости закона Дюлонга — Пти и Неймана.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИВОЙ СИЛЫ МЕЖДУ ДВИЖУЩИМИСЯ МАТЕРИАЛЬНЫМИ ТОЧКАМИ *

Все разработанные до сих пор принципы аналитической механики ограничиваются переходом системы материальных точек из одного определенного состояния в другое. Напротив, закон, описывающий изменение положения и скоростей таких материальных точек, когда они долгое время находятся в состоянии движения, почти совсем неизвестен, если не считать некоторых теорем, относящихся к теории идеального газа. В этом, пожалуй, и состоит причина того, что положения механической теории теплоты, которые как раз и относятся к движениям подобного рода, все еще страдают бессистемностью и отсутствием аналитического обоснования. Ниже я, во-первых, перечислю многие относящиеся к этому случаю примеры, а затем выдвину общую теорему о вероятностях положений и скоростей движущихся материальных точек [1].

I. АНАЛИЗ СЛУЧАЯ БЕСКОНЕЧНО МНОГИХ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК

1

Пусть на плоскости находится бесконечно много упругих кругов одинаковой массы и величины, диаметр которых исчезающе мал по сравнению с длиной свободного пробега. Хотя Максвелл уже решил гораздо более общую проблему подобного рода (Phil. Mag., march 1868), однако, частью полноты ради, а частью также и потому, что максвелловский вывод вследствие краткости труден для понимания, которое еще более затруднено опечаткой (в формулах (20) и (21) вместо dV^2 должно стоять dV) [2], нам следует еще раз обсудить эту простейшую из всех относящихся к теме проблем. Само собой очевидно, что в этом случае любая точка плоскости с равной вероятностью может быть центром какого-нибудь упругого круга и любое направление с равной вероятностью может быть направлением его скорости. Поэтому следует искать лишь вероятность того, что скорости примут ту или иную величину. Пусть $\varphi(c)dc$ — сумма промежутков времени, в течение которых скорость какого-нибудь круга на протяжении очень большого промежутка времени лежит между c и $c+dc$, деленная на это очень большое время, т. е. это вероятность того, что значение c лежит между c и $c+dc$. Пусть на единице поверхности в среднем лежит N центров кругов, тогда $N\varphi(c)dc$ — число таких кругов на единице поверхности, скорость которых лежит между c и $c+dc$. Рассмотрим какой-нибудь круг, который

* Wien Ber., 1868, Bd 58, S 517—560 Пер. А. В. Ахутина

я назову «круг I», и пусть величину и направление его скорости c_1 представляет прямая OA_1 на рис. 1. Пусть теперь этот круг сталкивается с другим кругом K , скорость которого c_k представлена линией OA_k , OX — линия, соединяющая центры обоих кругов в момент соударения, и β — угол, образуемый направлениями обеих скоростей c_1 и c_k . В таком случае составляющие обеих скоростей, перпендикулярные OX , остаются неизменными, а составляющие, параллельные OX , просто заменяются одна на другую, поскольку мы принимаем массы кругов равными. Мы, стало быть, определим скорости кругов после столкновения, если проведем A_1A_1' , параллельную OX , и построим прямоугольник $A_1A_1'A_kA_k'$. $OA_1' = c_1'$ и $OA_k' = c_k'$ и будут тогда новыми скоростями, а β' — угол между их направлениями. Если проведем, кроме того, две диагонали прямоугольника A_1A_k и $A_1'A_k'$, которые представляют относительную скорость g обоих кругов до и после столкновения, и обозначим γ угол между прямыми A_1A_k и OX , а γ' — угол между прямыми $A_1'A_k'$ и OX , то легко найдем

$$\begin{aligned} g^2 &= c_1^2 + c_k^2 - 2c_1c_k \cos \beta, \\ c_1'^2 &= c_1^2 \sin^2 \gamma + c_k^2 \cos^2 \gamma - 2c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta, \\ c_k'^2 &= c_1^2 \cos^2 \gamma + c_k^2 \sin^2 \gamma + 2c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta, \\ \operatorname{tg} \beta' &= \frac{(c_1^2 - c_k^2) \sin \gamma \cos \gamma - c_1c_k (\cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma) \sin \beta}{c_1c_k \cos \beta} = \frac{\sqrt{c_1'^2 c_k'^2 - c_1^2 c_k^2 \cos^2 \beta}}{c_1c_k \cos \beta}, \\ c_1c_k \cos \beta &= c_1'c_k' \cos \beta'; \quad \gamma' = \pi - \gamma. \end{aligned} \quad (1)$$

Спрашивается, во-первых, в каких границах будут находиться величины c_1' , c_k' и т. д., если соответствующие границы до столкновения заданы. С этой целью представим себе, что все встречавшиеся до сих пор величины выражены через c_1 , c_k , g и γ , тогда границы, в которых должны лежать c_1 , c_k , g и γ , найдем следующим образом.

1. Допустим, что g и γ — константы. Тогда и γ' остается константой, а c_1 и c_k изменяются так, что c_1' остается константой, а c_k' возрастает на dc_k' . На рис. 2 c_1 представлена абсциссой, c_k — ординатой некоторой точки. На рис. 3 c_1' — абсцисса и c_k' — ордината. В течение всего процесса эта точка описывает путь AB на рис. 2 и путь $A'B' = dc_k'$ на рис. 3. Приращения c_k даны в таком случае уравнениями

$$\begin{aligned} 0 &= \left(c_1 \sin^2 \gamma - c_k \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta - c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dc_1} \right) dc_1 + \\ &+ \left(-c_1 \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta + c_k \cos^2 \gamma - c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dc_k} \right) dc_k; \\ c_k' dc_k' &= \left(c_1 \cos^2 \gamma + c_k \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta + c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dc_1} \right) dc_1 + \\ &+ \left(c_1 \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta + c_1 \sin^2 \gamma + c_1c_k \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dc_k} \right) dc_k, \end{aligned} \quad (2)$$

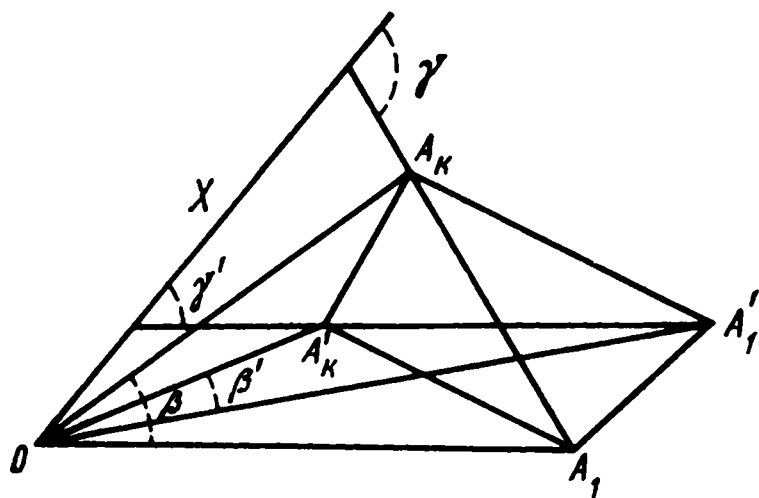


Рис. 1

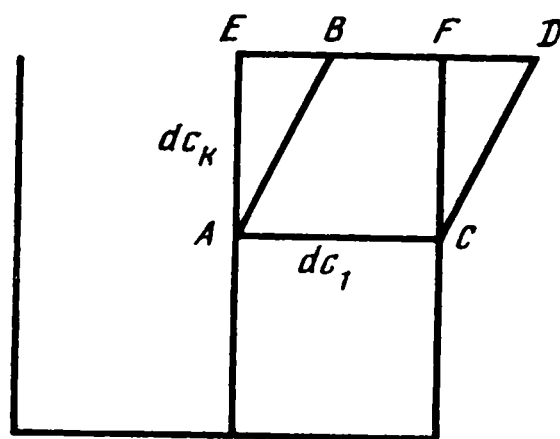


Рис. 2

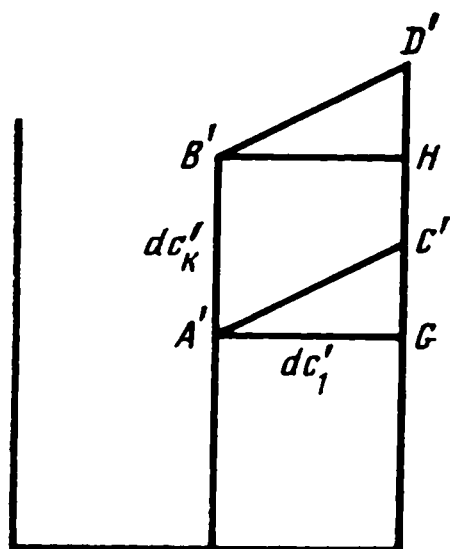


Рис. 3

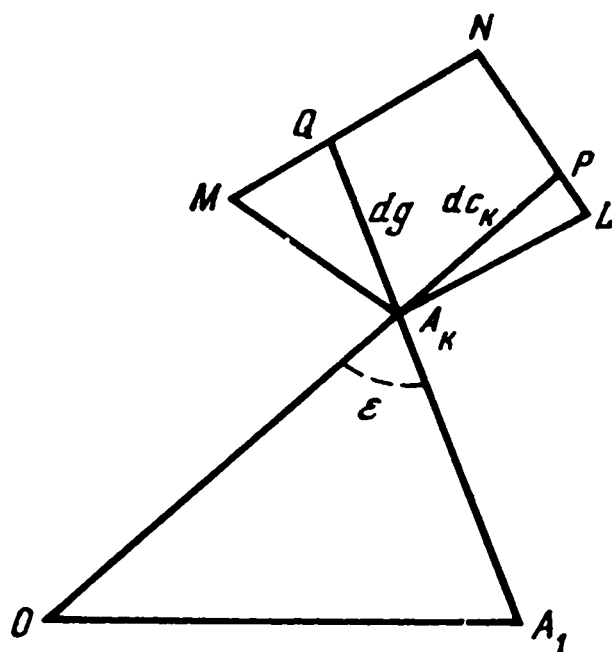


Рис. 4

которые получены дифференцированием второго и третьего уравнений системы (1) с учетом того, что β есть функция от c_1 , c_k и g . На рис. 2 dc_k представлена перпендикуляром AE , опущенным из точки A на линию ED , проведенную через точку B параллельно оси абсцисс.

2. Величины g и γ остаются константами, и мы сообщаем каждой точке линии AB приращение dc_1 при постоянных c_k , c'_1 . AB смещается при этом в CD , и мы заштрихуем параллелограмм $ABDC$. Но и точки, представляющие c'_1 и c'_k , могли бы очертить параллелограмм $A'B'C'D'$. Тогда для каждой точки линии $A'B'$ приращение dc'_1 представлено перпендикуляром $A'G'$, опущенным из точки A' на $C'D'$, и вследствие неизменности c_k

$$c'_1 dc'_1 = \left(c_1 \sin^2 \gamma - c_k \sin \gamma \cos \gamma \sin \beta - c_1 c_k \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta \frac{d\beta}{dc_1} \right) dc_1. \quad (3)$$

3. Для всех точек обоих параллелограммов, т. е. для каждой константы c_1 и c_k , станем варьировать g между g и $g + dg$. Я снова изобра-

жу это геометрически на рис. 4. Пусть OA_1 , как и на рис. 1, будет изображать скорость c_1 , OA_k — скорость c_k , A_1A_k — относительную скорость g . Тогда в случае вариации, описанной в п. 2, c_k изменяется таким образом, что g остается константой, т. е. A_k движется по линии $A_kL \perp A_1A_k$. Таким образом, A_kB тождественно изменению, представленному на рис. 2 линией AB , но теперь A_k должна двигаться так, чтобы c_k оставалась константой, т. е. по линии $A_kM \perp OA_k$. Поскольку все точки линии A_kL описывают линии, параллельные A_kM , они полностью заштриховывают параллелограмм A_kLNM . Отрезок A_kP , продолжение OA_k , представляет в этом параллелограмме дифференциал dc_k , а A_kQ , продолжение A_1A_k , — дифференциал dg . Поверхность, которую заштриховывает при этом конечная точка c_k ,

$$A_kLNM = dc_k dg / \sin \varepsilon,$$

где ε — угол OA_kA_1 , т. е.

$$\sin \varepsilon = c_1 \sin \beta / g. \quad (4)$$

Чтобы представить себе наглядно, что при любом значении c_1 конечная точка c_k должна описывать этот параллелограмм, можно объединить рис. 2 и 4, если построить на $ABDC$ параллелепипед W . Диагональное сечение этого параллелепипеда перпендикулярно плоскости рисунка и конгруэнтно параллелограмму A_kLNM , причем AE должно, разумеется, совпадать с A_kP (оба равны dc_k при постоянном g). Тогда объем этого параллелепипеда равен $dc_1 dc_k dg / \sin \varepsilon$. Для соответствующих величин после удара (рис. 5) dg остается тем же самым, ведь относительная скорость никогда не изменяется от удара. В процессе изменения c'_k (при постоянном g) A'_k снова описывает линию $A'_1A'_k$, перпендикулярную A'_kL' , а проекция A'_kL' на OA'_k , т. е. A'_kP' , снова равна dc'_k . Но при вариации g изменяется также и c'_k , так что описываемая в этом случае линия A'_kM' , вообще говоря, не обязательно остается перпендикулярной OA'_k . Однако дифференциал dg опять-таки изображается линией $A'_kQ' \perp A'_kL'$, и для параллелограмма $A'_kL'N'M'$ имеем

$$A'_kL'N'M' = A'_kL'SQ' = dc'_k dg / \sin \varepsilon'.$$

Подобно плоскости A_kLNM , эта плоскость может быть объединена с плоскостью $A'B'D'C'$ в параллелепипед W' .

4. Полагая c_1 , c_k и g константами, станем варьировать γ в пределах между γ и $\gamma + d\gamma$. При этом в силу последнего из уравнений (1) γ' также изменится на $d\gamma$, поскольку $d\gamma' = -d\gamma$, что по понятным причинам никак не отражено на рисунке. Я назову кратко значениями переменных, лежащими в первых границах, совокупность всех тех значений четырех переменных c_1 , c_k , g и γ , которые получаются благодаря тому, что к каждому из значений c_1 , c_k и g , представленных соответствующими точками в параллелепипеде W , упомянутом в п. 3, добавляются еще значения γ , лежащие между γ и $\gamma + d\gamma$. Значения же, представленные параллелепипедом W' , к которым, сверх того, добавлены значения γ' , лежащие между γ' и $\gamma' + d\gamma'$, я назову значениями, лежащими во вторых

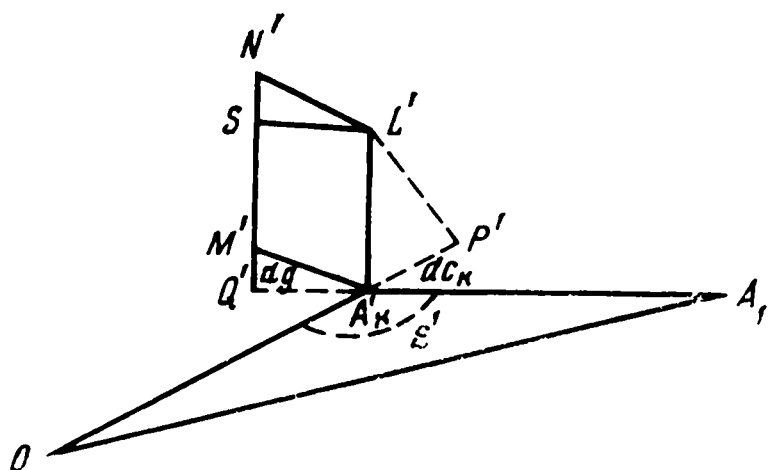


Рис. 5

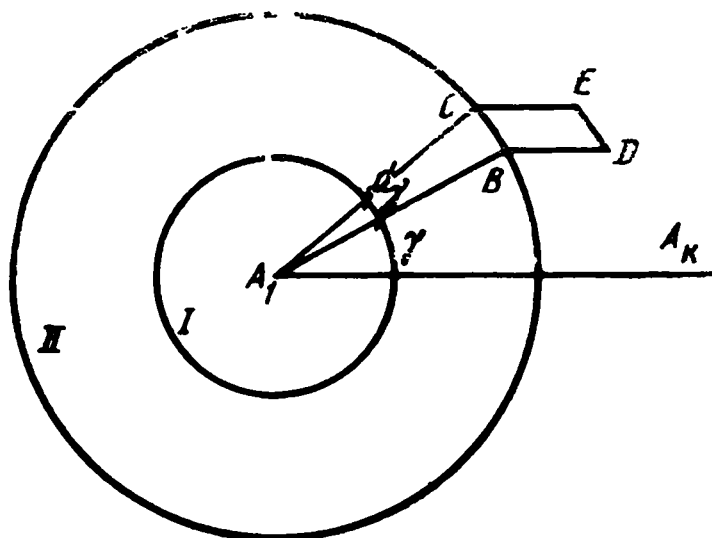


Рис. 6

границах. Коль скоро значения переменных до удара лежали в первых пределах, после удара они будут лежать во вторых, и наоборот. Каждый раз поэтому, как круг I соударяется с кругом K таким образом, что переменные до удара лежат в первых границах, а после удара — во вторых границах, первые значения переменных превращаются во вторые и наоборот. Если это справедливо для каждой пары переменных и для всех кругов, распределение скоростей не изменяется от соударения; оно и есть, таким образом, искомое.

Число первых соударений обозначим J , число вторых — J' . Чтобы определить эти числа, представим себе круг II (рис. 6), центр которого совпадает с центром круга I, а радиус вдвое больший. Если круг II движется вместе с кругом I, то соударение круга I с кругом K происходит в том случае, когда центр последнего попадает в круг II. Пусть A_1A_K — направление g . Проведем два радиуса A_1B и A_1C , образующие с A_1A_K углы γ и $\gamma + d\gamma$. Приравнявая, далее, BD к gt , получим, что за время t центр круга I проходит по направлению к кругу K путь $gt = BD$, а линия BC описывает параллелограмм $BCED = R \cos \gamma d\gamma gt$, где R — радиус круга II, т. е. диаметр круга I или круга K. Вопрос только в том, каково то время t , в течение которого скорость круга I находится в принятых границах, и каково число кругов K, скорость которых c_k лежит в границах, представленных параллелограммом $A_K LNM$, а центры лежат в параллелограмме $BCED$. Тогда за единичный промежуток времени круг I испытывает соударения со всеми этими кругами K. Величина γ при этом принимает значения от 0 до 2π , или же придется провести такое же построение с другой стороны A_1A_K . Время, в течение которого c_1 лежит между c_1 и $c_1 + dc_1$, есть $\phi(c_1)dc_1$. Правда, значения c_1 не для всех значений c_k лежат в этих пределах. Так, например, для $c_k = c_k + dc_k$, когда A описывает линию BD на рис. 2, они лежат между $c_1 + BE$ и $c_1 + BE + dc_1$. Однако коль скоро разность обоих граничных значений всегда одинакова (здесь всегда равна dc_1) и они, естественно, бесконечно мало отличаются от c_1 , то согласно принципам преобразования коор-

дннат всегда можно, не меняя результата, заменить их значениями c_1 и $c_1 + dc_1$. Другими словами, вероятность того, что значения c_1 и c_k лежат в известных границах, представленных бесконечно малой поверхностью на рис. 2, зависит только от положения и величины этой поверхности, но не от ее формы, т. е. для $ABDC$ и $AEFC$ она одинакова. Поэтому время t , в течение которого скорость круга I лежит в принятых границах, можно положить равным $\varphi(c_1)dc_1$, а на рис. 6 представить параллелограммом

$$BCED = R \cos \gamma d\gamma g t = R \cos \gamma d\gamma g \varphi(c_1) dc_1.$$

Число центров кругов на единице поверхности, скорость которых лежит между c_k и $c_k + dc_k$, равно $N\varphi(c_k)dc_k$. Концы линий скоростей попали бы на рис. 4 в кольцо с центром O , радиусом c_k и шириной dc_k , а так как все направления c_k на плоскости, само собой разумеется, равновероятны, то число кругов, для которых концы линий скоростей находятся в этом кольце, так относится к числу кругов, для которых концы скоростей находятся в $A_k LNM$, как площадь этого кольца к площади $A_k LNM$, т. е. как

$$2\pi c_k dc_k : \frac{dg dc_k}{\sin \epsilon};$$

это число поэтому равно

$$\frac{N\varphi(c_k) dc_k dg}{2\pi c_k \sin \epsilon}.$$

Чтобы найти число кругов такого рода на поверхности $BCED$ (рис. 6), нужно еще умножить эту дробь на величину площади этой поверхности, т. е.

$$\frac{R \cos \gamma d\gamma g \varphi(c_1) dc_1 N\varphi(c_k) dc_k dg}{2\pi c_k \sin \epsilon} = J.$$

Таким же способом найдем

$$J' = \frac{R \cos \gamma' d\gamma' g \varphi(c'_1) dc'_1 N\varphi(c'_k) dc'_k dg}{2\pi c'_k \sin \epsilon'}.$$

Распределение скоростей удовлетворяет поставленным условиям, если для всех c_1 и c_k $J = J'$, т. е.

$$\frac{\varphi(c_1) \varphi(c_k) \cos \gamma dc_1 dc_k d\gamma}{c_k \sin \epsilon} = \frac{\varphi(c'_1) \varphi(c'_k) \cos \gamma' dc'_1 dc'_k d\gamma'}{c'_k \sin \epsilon'}. \quad (5)$$

Но мы имеем $\gamma' = \pi - \gamma$, $d\gamma' = -d\gamma$; поэтому

$$\cos \gamma d\gamma = \cos \gamma' d\gamma'.$$

Из уравнений (4) и (1) следует далее

$$\frac{\sin \epsilon'}{\sin \epsilon} = \frac{c'_1 \sin \beta'}{c_1 \sin \beta} = \frac{(c_1^2 - c_k^2) \sin \gamma \cos \gamma - c_1 c_k (\cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma) \sin \beta}{c_1 c'_k \sin \beta},$$

а из (2) и (3)

$$dc'_1 dc'_k = dc_1 dc_k \frac{(c_1^2 - c_k^2) \sin \gamma \cos \gamma - c_1 c_k (\cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma) \sin \beta}{c'_1 c'_k \sin \beta},$$

поэтому уравнение (5) приводится к

$$\frac{\varphi(c_1)}{c_1} \frac{\varphi(c_k)}{c_k} = \frac{\varphi(c'_1)}{c'_1} \frac{\varphi(c'_k)}{c'_k}, \quad (6)$$

которое должно быть справедливо для всех значений, удовлетворяющих уравнению

$$c_1^2 + c_k^2 = c'^2_1 + c'^2_k. \quad (7)$$

Если, стало быть, мы положим $\varphi(c)/c = e^{\chi(c^2)}$ и $c_1^2 = \omega_1$, $c_k^2 = \omega_k$, ..., то

$$\chi(\omega_1) + \chi(\omega_k) = \chi(\omega'_1) + \chi(\omega_1 + \omega_k - \omega'_1),$$

откуда после дифференцирования по ω_1 , ω_k и ω'_1 и сравнения результатов следует, что $\chi'(\omega)$ равно константе $-h$. Таким образом

$$\varphi(c) = bce^{-hc^2}.$$

Интегрирование от 0 до ∞ дает $b=2h$. То же самое найдем более симметричным способом, если прибавим к полному дифференциалу логарифма уравнения (6) уравнение (7) с множителем, который должен быть найден так, чтобы коэффициент при dc_k исчез и тем самым все остальные дифференциалы оказались бы равными нулю. Мы видим, что вопрос о новых границах для скоростей и их направлений в системе материальных точек после сближения решается точно таким же способом, как это обычно делается в случае преобразования переменных в дифференциальных выражениях. Ясно также, что и во всех других случаях обе проблемы идентичны, что можно выразить следующим образом. Если $x, y, z...$ суть переменные, от которых зависит скорость и направление скорости двух атомов до их сближения, и значения этих переменных до сближения лежат в границах x и $x+dx$, y и $y+dy$ и т. д., то мы найдем границы соответствующих величин $x', y', z'...$ после сближения, выражая $x', y', z'...$ через $x, y, z...$, а в дифференциальном выражении $dx'dy'dz'...$ выражая переменные $x', y', z'...$ через $x, y, z...$, т. е.

$$dx'dy'dz'... = \begin{vmatrix} \frac{dx'}{dx} & \frac{dy'}{dx} & \frac{dz'}{dx} & \dots \\ \frac{dx'}{dy} & \frac{dy'}{dy} & \frac{dz'}{dy} & \dots \\ \frac{dx'}{dz} & \frac{dy'}{dz} & \frac{dz'}{dz} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} dx dy dz... \quad (8)$$

Максвелл производил преобразование координат гораздо более простым способом. Я, впрочем, намеренно избрал в этом простейшем приме-

ре прямой путь. А именно, Максвелл для начала допускает, что конец A_1 скорости c_1 на рис. 1 описывает элемент поверхности dV произвольной формы, но при этом полагает константой не c_k и γ , а величину и направление $A_1 A_k = g$. Из рисунка ясно, что A_1 в таком случае описывает конгруэнтный элемент поверхности. Вероятность того, что конец скорости c_1 находится в dV , он называет

$$f(c_1)dV = \varphi(c_1)dV/2\pi c_1;$$

равным образом, вероятность того, что A_1' находится внутри конгруэнтного элемента поверхности, равна

$$f(c_1')dV = \varphi(c_1')dV/2\pi c_1'.$$

Теперь допустим, что, в то время как абсолютное положение OX , т. е. линии, соединяющей центры кругов в момент столкновения, все еще остается постоянным, g в каждом из предшествующих положений изменяется и по величине, и по направлению. Проще всего при этом зафиксировать конец A_1 . А именно, пусть для начала он изменяется только так, что c_k остается константой и лишь β изменяется на $d\beta$. Тогда путь подвижного конца A_k представлен на рис. 7 линией $A_k B \perp OA_k$. Из построения, с помощью которого были найдены скорости после удара, явствует, что при этом относительная скорость $A_1' A_k'$ после удара переходит в EE' , причем снова получается прямоугольник $A_1 E B E'$. Затем пусть g для каждого значения β изменяется так, что β остается константой, а c_k возрастает на $dc_k = A_k C = BD$, параллельную OA_k . Последовательные положения, занимаемые $A_1' A_k'$, опять-таки находятся с помощью построения. Если, например, A_k пробегает линию $A_k C$, положение $A_1' A_k'$ есть FF' . Конец c_k заштриховывает при этом поверхность $A_k BDC = c_k dc_k d\beta$. Вероятность того, что он находится внутри этой поверхности, есть, таким образом,

$$f(c_k) c_k dc_k d\beta = \varphi(c_k) dc_k d\beta / 2\pi.$$

Относительная скорость после удара — $A_1' A_k'$ — не имеет фиксированного конца. Однако согласно уже упомянутому положению теории преобразования координат совершенно безразлично, будем ли мы ее варьировать так, как это делается на рис. 7, или же в каждом новом положении станем смещать ее параллельно самой себе так, чтобы один из ее концов всегда оставался в A_1' . Как раз благодаря этому элемент dV , внутри которого с самого начала движется A_1' , не изменяется по величине, а меняет лишь свое положение в соответствии с различными положениями и величинами $A_1' A_k'$. Если же фиксировать A_1' , то A_k' заштриховала

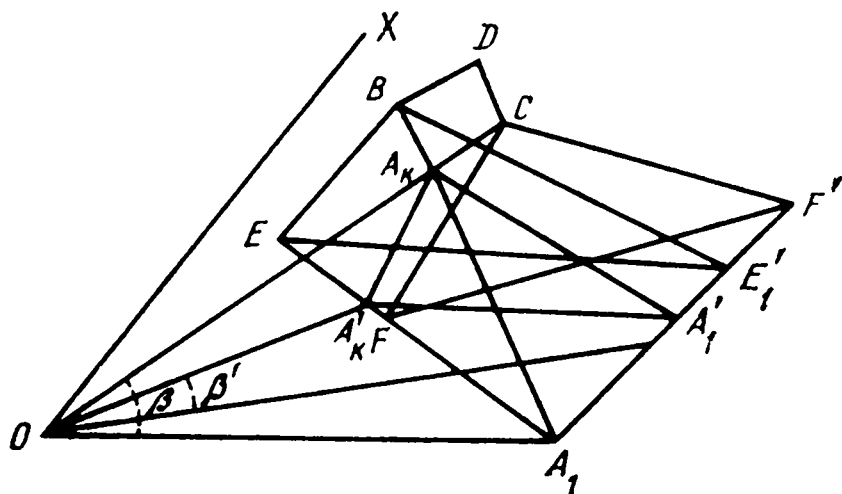


Рис. 7

бы равную поверхность $c_k dc_k d\beta$. Вероятность того, что A_k' находится внутри этой поверхности,

$$f(c_k') c_k dc_k d\beta = \frac{\Phi(c_k')}{2\pi c_k'} c_k dc_k d\beta.$$

Наконец, для всех полученных таким образом соударений можно варьировать OX на угол $d\gamma$. В таком случае число кругов K , соударяющихся в единицу времени с кругом I , равно произведению площади поверхности, которую заштриховывает в единицу времени линия BC (на рис. 6), вероятности того, что c_1 находится в своих границах, и Λ -кратной вероятности того, что c_k находится в своих границах, т. е.

$$g \cos \gamma dg f(c_1) dV N f(c_k) c_k dc_k d\beta.$$

Таким образом, число кругов, которые соударяются с I в заштрихованных границах, было бы

$$g \cos \gamma d\gamma f(c_1') dV N f(c_k') c_k dc_k d\beta.$$

Равенство обеих величин требует, следовательно, чтобы

$$f(c_1) f(c_k) = f(c_1') f(c_k')$$

или

$$\frac{\Phi(c_1)}{c_1} \frac{\Phi(c_k)}{c_k} = \frac{\Phi(c_1')}{c_1'} \frac{\Phi(c_k')}{c_k'}.$$

За этим последовала бы проблема кругов различной массы и величины, затем аналогичные проблемы в пространстве и, наконец, проблема, в которой взаимодействие каждой пары материальных точек является произвольной функцией расстояния, действующей лишь на очень малых расстояниях.

Поскольку, однако, все эти задачи могут быть решены совершенно таким же способом, что и рассмотренные выше, а кроме того, включены в решение Максвелла, я перейду сразу же к новой проблеме.

2

Упругий шар с массой M движется по прямой OX , притягиваясь к точке O под действием силы, которая, вообще говоря, является некоторой функцией расстояния между точкой O и центром шара. По той же самой прямой по направлению к той же самой точке через неравные промежутки времени непрерывно посылаются другие упругие шары с массой m и самыми разными скоростями. При чем если представить себе, что шары начинают движение достаточно далеко от точки O и движутся по прямой OX , не мешая друг другу, то число шаров, скорость которых заключена между c и $c+dc$ и которые находятся в среднем на единице длины, является определенной функцией c , $N\Phi(c)dc$.

Пусть $\chi(x)$ — потенциал силы, которой шар M притягивается к точке O , в таком случае, пока движение не нарушается никаким соударением,

$$MC^2/2 = \chi(x) + A, \quad (9)$$

причем C — скорость шара M , а x — расстояние между его центром и точкой O . Характер соударения полностью определяется тремя величинами: x , A и c . Пусть время, в течение которого значения константы A в уравнении (9) за единицу времени находятся между A и $A + dA$, будет $\Phi(A)dA$. Время, в течение которого еще и значения x находятся в границах x и $x + dx$, относится к первому, как время dx/C , в течение которого проходит путь dx , относится ко времени, за которое x возрастает от наименьшего до наибольшего значения, и, поскольку оно зависит только от A , мы обозначим его $t(A)$. Чтобы в нашем рассуждении не принимать во внимание изменение этого значения в результате соударения, предположим, что интервал времени велик по сравнению с $t(A)$. Тогда это время равно

$$\Phi(A)dA dx / Ct(A).$$

Если мы считаем положительными величины скоростей c и C в направлении положительных x , то путь, который за это время проходит шар M относительно шара m ,

$$(C - c) \Phi(A) dA dx / Ct(A).$$

Число шаров m , скорость которых находится между c и $c + dc$ и центры которых лежат на этом отрезке, т. е. число шаров, с которыми при данных ограничениях шар M соударяется в единицу времени, составляет согласно нашему допущению

$$J = \frac{(C - c) \Phi(A) dA dx}{Ct(A)} N \varphi(c) dc.$$

Если обозначить штрихом соответствующие величины после соударения, то прежде всего $x' = x$, $dx' = dx$, поскольку предполагается тот же самый момент. Далее,

$$C' = \frac{2mc + (M - m)C}{M + m}, \quad c' = \frac{2MC + (m - M)c}{M + m},$$

отсюда

$$A' = \frac{MC'^2}{2} - \chi(x) = \frac{2m^2Mc^2 + 2m(M - m)c\sqrt{2M(\chi(x) + A)} + (M - m)^2(\chi(x) + A)}{(M + m)^2}.$$

Далее, согласно формуле (8)

$$dA' dc' dx' = \left(\frac{dA'}{dA} \frac{dc'}{dc} - \frac{dA'}{dc} \frac{dc'}{dA} \right) dA dc dx,$$

или, дифференцируя вышеупомянутые выражения, имеем

$$dA' dc' dx' = -\frac{C'}{C} dA dc dx.$$

Поскольку, наконец, число шаров, которые в единицу времени так соударяются с шаром M , что величины A , c и x находятся в границах A' и $A' + dA'$, c' и $c' + dc'$, x' и $x' + dx$, равно

$$J' = \frac{(C' - c') \Phi(A') dA' dx' N \varphi(c') dc'}{C' t(A')}$$

и эти величины в результате удара снова превращаются в A , c и x , то при условии $J = J'$, а также вследствие того, что

$$C' - c' = -(C - c) \quad \text{и} \quad \frac{dA' dx' dc'}{C'} = - \frac{dA dx dc}{C},$$

может существовать вероятность $\Phi(A)$, такая, что

$$\frac{\Phi(A')}{t(A')} \varphi(c') = \frac{\Phi(A)}{t(A)} \varphi(c).$$

Это выражение справедливо для всех A , A' , c , c' , которые, следовательно, должны удовлетворять единственному условию

$$A + \frac{mc^2}{2} = A' + \frac{mc'^2}{2}.$$

Как и прежде, отсюда получим

$$\varphi(c) = be^{-h \frac{mc^2}{2}}, \quad \Phi(A) = Bt(A) e^{-hA}.$$

Если, стало быть, шары M движутся так, что их скорости распределены по закону $\varphi(c)$, который полностью аналогичен распределению скоростей в атомарном газе, то состояния движения шаров M будут распределяться по закону $\Phi(A)$. Если бы посылались шары, скорости которых распределялись по другому закону, то и $\Phi(A)$ была бы, разумеется, другой, но я не стану заниматься поисками такой функции. В таком случае шар M постоянно нарушал бы распределение скоростей шаров m , и его нужно было бы получать искусственным, произвольно выбранным способом. Сумма моментов времени, в течение которых за единицу времени не только A находится между A и $A + dA$, но и x находится между x и $x + dx$,

$$\frac{\Phi(A) dA dx}{Ct(A)} = \frac{Be^{-hA} dA dx}{C} = 2Be^h \left[\chi(x) - \frac{MC^2}{2} \right] dx dC.$$

Константа B может быть легко определена путем интегрирования по всем возможным значениям x и при изменении C от 0 до ∞ . Так как полученная функция является произведением функции x и функции C , вероятность того, что x находится между x и $x + dx$, для любого постоянного значения C оказывается пропорциональной $e^{h\chi(x)}$, а вероятность того, что c находится между c и $c + dc$, для каждого x пропорциональна $e^{-hMC^2/2}$. Из предыдущего следует, далее, что средняя живая сила шара M для любого x , находящегося между двумя определенными границами (а потому, значит, и в целом), равна средней живой силе шаров m .

3

Теперь, переходя к соответствующей проблеме на плоскости, я рассмотрю лишь следующие задачи.

Пусть центр упругого шара единичной массы, который я обозначу как шар I, притягивается к фиксированной в пространстве точке O силой, являющейся, вообще говоря, функцией расстояния центра шара от точки O . Кроме того, в пространстве находится бесконечно много других упругих шаров (II), масса которых также равна 1 и которые время от времени соударяются как друг с другом, так и с шаром I. Как распределяются различные скорости в системе шаров II и какова будет вероятность того, что путь шара I вокруг точки O примет какую-нибудь определенную форму?

Пусть r — расстояние центра шара I от точки O ; ϑ — угол, образуемый этой прямой с какой-нибудь другой прямой, фиксированной на плоскости, по которой проходит путь движения, C — скорость шара I; $dr/dt = \rho$ — компонента скорости в направлении радиус-вектора, обозначенного r ; $r(d\vartheta/dt) = \theta$ — компонента скорости в направлении, перпендикулярном радиусу r и лежащем в той же плоскости, а потенциал силы притяжения, действующей из точки O на шар I, равен $\chi(r)$. В таком случае

$$C^2/2 = \chi(r) + A; \quad C^2 = \rho^2 + \theta^2,$$

а удвоенная секториальная скорость центра шара I есть $a = r\theta$.

Поскольку положение плоскости, по которой проходит путь шара I, может, очевидно, с равной вероятностью быть представлено любой плоскостью, проходящей через точку O , наша проблема будет решена, если мы узнаем вероятность того, что A и a лежат в границах A и $A + dA$, a и $a + da$, т. е. если будем знать отношение времени, в течение которого это имеет место, ко всему времени. Пусть эта вероятность будет $\Phi(A, a)dA da$. Пусть также $\varphi(c)dc$ будет вероятностью того, что скорость c одного из шаров II находится между c и $c + dc$. Фиксируем теперь определенное соударение и путем бесконечно малого приращения характеризующих его величин превратим их друг за другом в бесконечную последовательность величин, находящихся в определенных границах. Мы найдем тогда, в каких границах находятся соответствующие величины после соударения. Положим, наконец, что число соударений между первыми границами равно числу соударений между вторыми.

I. Линия, соединяющая центры обоих шаров в момент соударения, — LM , величина и направление скорости обоих шаров остаются неизменными, и лишь r изменяется между r и $r + dr$. Поскольку удар происходит мгновенно, расстояние r' после удара находится между r и $r + dr$.

II. Как величина LM , так и величина и направление относительной скорости обоих шаров остаются неизменными, варьируется следующее.

1. Варьируется для каждого r направление C , при этом величина скорости не меняется. Положение плоскости, в которой лежит путь, также остается неизменным. Пусть эта плоскость будет плоскостью рис. 8. Пусть, далее, OL на том же рисунке представляет величину и направле-

ние r , т. е. L будет центром шара I. Отрезок LB представляет величину и направление C , и, значит, LE представляет ρ , $LD = \theta$. Тогда в рассматриваемой вариации точка B опишет линию $BF \perp LB$. Вследствие неизменности C и r A также остается константой. Напротив, a изменяется на $da = dr\theta$. Дифференциал $d\theta$ можно построить, опуская из точки F перпендикуляр FJ на прямую BD .

2. Для каждой комбинации r и θ (при постоянстве положения плоскости и угла θ) C изменяется на $dC = GK$, так что точка B опишет линию BG . При этом только A изменится на $dA = CdC$.

3. Наконец, при постоянном направлении $OL = r$, которое, разумеется, не изменяется в результате удара, плоскость, в которой находится путь движения, вращается на угол $d\epsilon$. Точка B описывает при этом не изображенную на рисунке линию, перпендикулярную плоскости $BFHG$, величина которой равна $\theta d\epsilon$. Точка B пробежала поэтому, вообще говоря, все точки параллелепипеда II, объем которого

$$BFHG \cdot \theta d\epsilon = \frac{CdCd\theta}{\rho} \theta d\epsilon = \frac{adAdade}{r^2\rho}.$$

Границы значений переменных после удара — я повсюду буду обозначать эти переменные штрихом — найдем, если построим прямоугольник, уже использовавшийся при решении первой проблемы. Так как теперь ни положение прямой LM в пространстве, ни положение и величина g не подвергаются изменению, ясно, что конец C' пробежит параллелепипед II' точно той же величины, что и параллелепипед II, описываемый концом C .

Сумма моментов времени за единицу времени, в течение которых A и a находятся в границах A и $A + dA$ и a и $a + da$, есть $\Phi(A, a) dA da$. Поэтому сумма моментов времени, в течение которых, кроме того, r находится между r и $r + dr$, а ϵ между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$, равна

$$\mathfrak{A} = \Phi(A, a) dA da dr d\epsilon / 2\pi \rho t(A, a),$$

причем $t(A, a)$ означает время, которое проходит от того момента, когда r имеет наибольшее значение, до того момента, когда r имеет наименьшее значение, или наоборот и которое, очевидно, является функцией только A и a . Пусть это время опять-таки будет мало по сравнению с промежутком времени между двумя соударениями. То же самое, разумеется, справедливо и для штрихованных значений, и вероятность того, что A' находится между A' и $A' + dA'$..., равна

$$\Phi(A', a') dA' da' dr d\epsilon' / 2\pi \rho' t(A', a').$$

При этом конечная точка C описала бы параллелепипед объемом $\theta' dA' da' d\epsilon' / r\rho'$. Поэтому вероятность того, что конец C находится внутри этих границ, относится к вероятности того, что он лежит внутри параллелепипеда II', как объемы этих параллелепипедов, т. е. как

$$\frac{a' dA' da' d\epsilon'}{r^2 \rho'} : \frac{adAdade}{r^2 \rho}.$$

Эта последняя вероятность, т. е. вероятность того, что величины, харак-

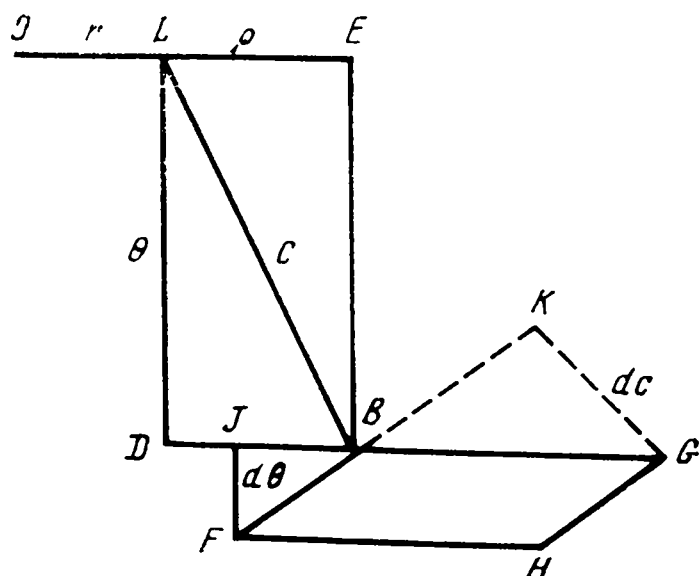


Рис. 8

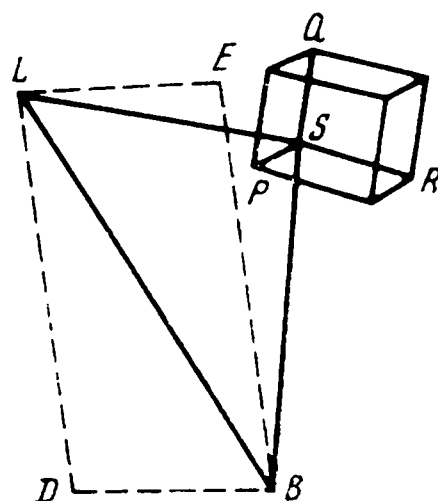


Рис. 9

$$\mathfrak{A}' = a \Phi(A', a') dA da d\epsilon dr / 2\pi a' \rho t(A', a').$$

1) так, что s и угол его с линией C остаются постоянными, и только угол ξ , образуемый плоскостью $LEBD$, в которой проходит путь движения шара I , с плоскостью SLB , определяемой направлениями s и C (рис. 9), изменяется на $d\xi$. Конец S линии s пробегает при этом линию $SP = \sin \lambda d\xi$;

3) так, что для всех ξ и λ скорость c возрастает на $dc=SR$.

При этом точка S пробегает прямоугольный параллелепипед Ω , объем которого $SP \cdot SQ \cdot SR = c^2 \sin \lambda d\lambda d\zeta$. Относительная скорость g' после удара изменяется в этом случае как по величине, так и по направлению, причем ни один из ее концов не остается фиксированным. В силу тех же заключений, что и в решении первой проблемы, мы убедимся, однако, что искомое дифференциальное выражение не изменится, если мы будем постоянно смещать g' параллельно самому себе так, чтобы один его конец оставался фиксированным и только конец, общий с c' , изменял свое положение. Этот конец описывает в таком случае прямоугольный параллелепипед Ω' , равный по величине параллелепипеду S . Если N — число шаров II, центры которых находятся в единице объема, то число шаров, скорости которых находятся между c и $c+dc$, равно $N \rho(c) dc$. Это число относится к числу тех шаров, для которых, кроме того, направление скоростей образует с направлением C угол, лежащий между λ и $\lambda+d\lambda$, а плоскость, определенная направлениями C и c , образует с плоскостью, по которой проходит путь движения шара I, угол, за-

ключенный между ξ и $\xi + d\xi$, как $4\pi : \sin \lambda d\lambda d\xi$. Это последнее число шаров, для которых, стало быть, всякий раз, как один конец c помещается в L , другой попадает внутрь Ω , равно

$$\mathfrak{B} = N\varphi(c) \sin \lambda dc d\lambda d\xi / 4\pi.$$

Точно так же число шаров, для которых c , λ и ξ находятся в границах c' и $c' + dc'$, λ' и $\lambda' + d\lambda'$, ξ' и $\xi' + d\xi'$, равно

$$N\varphi(c') \sin \lambda' dc' d\lambda' d\xi' / 4\pi.$$

У последних шаров конец отрезка c' описал бы параллелепипед объемом $c'^2 \sin \lambda' dc' d\lambda' d\xi'$. Найденное таким образом число относится, следовательно, к числу $\mathfrak{B}'$ тех шаров, у которых конец c' попадает в Ω' , как

$$c'^2 \sin \lambda' dc' d\lambda' d\xi' : c^2 \sin \lambda dc d\lambda d\xi.$$

Таким образом,

$$\mathfrak{B}' = N\varphi(c') c'^2 \sin \lambda dc d\lambda d\xi / 4\pi c'^2.$$

IV. Наконец, пусть для всех рассмотренных ситуаций направление линии LM изменяется так, что ее середина вместе с шаром, описанным вокруг точки L единичным радиусом, попадает в элемент поверхности $d\omega$. Теперь можно описать вокруг центра шара I шар с радиусом R , который является суммой радиусов шара I и шара II, и представить себе, что этот шар начинает двигаться вместе с шаром I. Все направления LM вырезают на этом шаре элемент поверхности $R^2 d\omega$. Этот элемент проходит за единицу времени относительно шара II путь g и описывает, таким образом, цилиндр объемом $g \cos \gamma R^2 d\omega$, если γ — угол, образуемый линиями LM и g . За время $\mathfrak{A}$ он описывает поэтому цилиндр $g\mathfrak{A} \cos \gamma R^2 d\omega$, и в том же самом цилиндре находятся центры $\mathfrak{A}\mathfrak{B} g \cos \gamma R^2 d\omega$ шаров II, с которыми соударяется в принятых границах за единицу времени шар I. Это число обозначим J . Так же точно найдем число J' шаров II, с которыми за единицу времени соударяется шар I в соответствующих границах тех значений переменных, которые они приобретают в результате удара; оно равно $\mathfrak{A}'\mathfrak{B}' g \cos \gamma' R^2 d\omega'$. Принимая во внимание, что $d\omega' = d\omega$, $\gamma' = \pi - \gamma$, а отсюда, поскольку знаки здесь не имеют значения, $\cos \gamma' = \cos \gamma$ (если аналитически преобразовать дифференциальное выражение, мы получили бы для него противоположные знаки и оба минуса дали бы плюсы), и подставляя значения $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}'$ и $\mathfrak{B}'$, сведем уравнение $J = J'$ к

$$\frac{\Phi(A, a)}{at(A, a)} \frac{\varphi(c)}{c^2} = \frac{\Phi(A', a')}{a't(A', a')} \frac{\varphi(c')}{c'^2},$$

где величины A , A' , a , a' , c , c' связаны только уравнением

$$A + \frac{c^2}{2} = A' + \frac{c'^2}{2}.$$

Отсюда получим без труда

$$\varphi(c) = bc^2 e^{-h^2 c^2}, \quad \Phi(A, a) = Bat(A, a) e^{-hA}.$$

Константы b и B снова определяются путем интегрирования по всем c , a и A ; $b = \sqrt{2h'/\pi}$. Это значение $\varphi(c)$ как раз то, которое необходимо для равновесия живых сил между шарами II. Число мгновений времени, для которых не только A находится между A и $A+dA$ и a между a и $a+da$, но также и r между r и $r+dr$.

$$\Phi(A, a) dA da dr / \rho t(A, a) = B a e^{-\frac{1}{2} A} dA da dr / \rho.$$

Если мы введем теперь новые переменные r , C и α , причем α — угол между C и r , то получим

$$r=r, \quad C^2/2 = \chi(r) + A, \quad C \sin \alpha = \theta = a/r,$$

отсюда

$$dA da dr = r C^2 \cos \alpha dC d\alpha dr$$

и

$$B a e^{-\frac{1}{2} A} dA da dr / \rho = B r^2 C^2 \sin \alpha dC d\alpha dr e^{\frac{h}{2} [\chi(r) - \frac{C^2}{2}]}.$$

Объем, в котором при этом находится центр шара I, равен $4\pi r^2 dr$, а тот, в котором находится конец C , равен $2\pi C \sin \alpha dC d\alpha dC$. Так как все элементы здесь равноправны, можно сказать в общей форме: вероятность того, что центр шара I находится в элементе пространства ds , не зависит от того элемента пространства, в котором мог бы находиться конец C , и пропорциональна $e^{h\chi(r)} ds$, а вероятность того, что конец C находится в элементе пространства $d\sigma$, не зависит от положения элемента ds и пропорциональна $e^{-h(C^2/2)} d\sigma$. Сравнивая с формой $\varphi(c)$, получаем, далее, что средняя живая сила для любого местоположения шара I, а следовательно, и вообще, должна быть равна средней живой силе шаров II. Обе равны $\frac{3}{2}h$. Вполне аналогичным способом решается проблема, когда массы обоих шаров различны.

4

Пусть по прямой OX движется материальная точка I, которая, как и в задаче 2, притягивается некоторой силой к точке O . По аналогии с названной задачей к той же самой точке и по той же самой прямой движутся другие материальные точки II. Пусть среднее число точек II на единице длины, скорость которых находится между c и $c+dc$, равно $N\varphi(c)dc$. Допустим, однако, что действие точек II на точку I является произвольной функцией от расстояния. Предположим лишь, что способность воздействия сказывается лишь на определенном приближении l . Примем также, что можно пренебречь теми случаями, в которых две или больше точек II приближаются к точке I на расстояние, меньшее l . Пусть масса одной из материальных точек II будет m , а ее скорость — c ; соответствующие величины для точки I — M и C , расстояние ее от точки O равно x , и потенциал силы тяготения — $\chi(x)$. В таком случае, пока точка I не попадает в сферу действия точки II,

$$MC^2/2 = \chi(x) + A.$$

Рассмотрим прежде всего взаимодействие точек I и II в том случае, когда расстояние между ними находится в границах l и $l-dl$. Если обозначить δt время, в течение которого расстояние остается в этих границах, $\delta_1 C$ и δc — приращения скоростей точек I и II, вызываемые их взаимодействием, то

$$M\delta_1 C = -m\delta c = L\delta t.$$

Пусть, далее, сумма моментов времени, в течение которых за единицу времени константа A находится между A и $A+dA$, есть $\Phi(A)dA$. Тогда можно охарактеризовать сближение двух точек теми значениями, которые имеют величины A , x и c в момент времени, когда обе точки достигают дистанции l . В таком случае число точек II, которые за единицу времени приближаются к точке I так, что эти величины в указанный момент находятся между A и $A+dA$, x и $x+dx$, c и $c+dc$, будет

$$J = (c - C) \frac{dx}{Cl(A)} \Phi(A) dA N \varphi(c) dc;$$

причем c и C отсчитываются в направлении положительных x . Время, в течение которого расстояние между обеими точками находится в границах l и $l-dl$, есть $\delta t = dl/(c-C)$. Поэтому после того как точки достигли расстояния $l-dl$, величины x , C и c получают значения

$$x' = x + \delta x = x + C\delta t = x + \frac{C\delta l}{c-C},$$

$$C' = C + \delta C = C + \frac{L\delta t}{M} + \frac{\chi'(x)\delta t}{M} = C + \frac{\delta l}{M(c-C)} [L + \chi'(x)],$$

$$c' = c + \delta c = c - \frac{L\delta l}{m(c-C)}, \quad A' = A + \delta A = A + \frac{CL\delta l}{(c-C)}.$$

Новые границы значений x' , c' , C' можно снова вычислить по формуле (8). Следует заметить, однако, что все штрихованные величины отличаются от нештрихованных на бесконечно малую величину, и поэтому их дифференциал по тем же нештрихованным величинам на единицу больше, чем бесконечно малая, тогда как их дифференциал по другим нештрихованным величинам становится бесконечно малой. Поэтому в детерминанте (8) можно пренебречь как бесконечно малыми второго порядка всеми величинами, за исключением первых, а в них можно опустить все произведения, включающие $\delta x \dots$. В результате получим

$$dA' dx' dc' = \left(1 + \frac{d\delta A}{dA} + \frac{d\delta x}{dx} + \frac{d\delta c}{dc}\right) dA dx dc.$$

При составлении уравнений в частных производных следует, разумеется, помнить, что C является функцией от A и x , а именно

$$C = \sqrt{\frac{2}{M} [\chi(x) + A]}.$$

Заметим мимоходом идентичность этой формулы и формулы для увели-

чения объема прямоугольного параллелепипеда $dA dx dc$. Получается

$$dA' dx' dc' = \left[1 + \frac{c \chi'(\epsilon) \delta l}{M(c-C)^2 C} + \frac{c L \delta l}{M(c-C)^2 C} + \frac{L \delta l}{m(c-C)^2} \right] dA dx dc.$$

Заменяя повсюду значения штрихованных величин, найдем

$$\frac{c' - C'}{C'} dA' dx' dc' = \frac{c - C}{C} dA dx dc.$$

Если мы теперь снабдим двумя штрихами значения этих переменных, соответствующих такому сближению, когда расстояние достигло величины $l - 2\delta l$, то дважды штрихованные величины будут относиться к штрихованным точно так же, как штрихованные относятся к нештрихованным, т. е.

$$\frac{c'' - C''}{C'} dA'' dx'' dc'' = \frac{c' - C'}{C'} dA' dx' dc',$$

а отсюда

$$\frac{c'' - C''}{C''} dA'' dx'' dc'' = \frac{c - C}{C} dA dx dc.$$

Если мы продолжим это рассуждение и обозначим индексом n значения наших переменных в тот момент, когда обе материальные точки снова достигают расстояния l , т. е. отдаляются друг от друга, то придем, наконец, к уравнению

$$\frac{c^{(n)} - C^{(n)}}{C^{(n)}} dA^{(n)} dx^{(n)} dc^{(n)} = \frac{c - C}{C} dA dx dc.$$

Но число точек II, которые встречаются за единицу времени с точками I таким образом, что значения A , x и c находятся сначала в границах $A^{(n)}$ и $A^{(n)} + dA^{(n)}$, $x^{(n)}$ и $x^{(n)} + dx^{(n)}$, $c^{(n)}$ и $c^{(n)} + dc^{(n)}$, равно

$$J^{(n)} = \frac{\Phi(A^{(n)})}{t(A^{(n)})} N_{\Phi}(c^{(n)}) \frac{c^{(n)} - C^{(n)}}{C^{(n)}} dA^{(n)} dx^{(n)} dc^{(n)} = \frac{\Phi(A^{(n)})}{t(A^{(n)})} N_{\Phi}(c^{(n)}) \frac{c - C}{C} dA dx dc.$$

Ясно, что в этом случае при взаимном расхождении точек значения переменных в момент достижения расстояния l будут, наоборот, находиться между A и $A + dA$, x и $x + dx$, c и $c + dc$. Если для всех A , $A^{(n)}$, c и $c^{(n)}$, удовлетворяющих условию

$$A + \frac{mc^2}{2} = A^{(n)} + \frac{m(c^{(n)})^2}{2},$$

имеет место $J = J^{(n)}$, то функции $\Phi(c)$ и $\Phi(A)$ удовлетворяют выдвинутому для них условию

$$\frac{\Phi(A)}{t(A)} \Phi(c) = \frac{\Phi(A^{(n)})}{t(A^{(n)})} \Phi(c^{(n)}).$$

Поэтому функции $\Phi(c)$ и $\Phi(C)$ имеют, вообще говоря, те же самые значения, что и в специальном случае, когда между материальными точками действуют силы удара

5

Все остается как и в предыдущей задаче, только материальные точки I и II движутся не по прямой, а в пространстве. Сохраненные буквенные обозначения имеют прежний смысл. Пусть, кроме того, плоскость чертежа на рис. 10 будет плоскостью, образуемой скоростями C и c , имеющими общее начало в точке O и представленными линиями OC и Oc . Тогда Cc представляет g — относительную скорость обеих точек. Пусть OR — направление радиус-вектора r , проведенного из точки O к точке I; $\rho = OR$ представляет величину компоненты C , параллельной RO , $\theta = RC$ — величину компоненты, перпендикулярной OR , на плоскости COR , на которой находится путь движения. Штрихованными буквами ради удобства обозначены точки пересечения соответствующих линий с шаром единичного радиуса и центром O . Обозначим l' точку пересечения шара с направлением линии l , исходящей из точки O и соединяющей обе материальные точки в тот момент, когда они начинают действовать друг на друга; обозначим, далее, g' точку пересечения шара с направлением линии g , исходящей из нулевой точки, и θ' — точку пересечения шара с направлением линии θ . Наконец $\lambda = c'C'$; $\eta = R'C'$, $P = l'C'$, $p = l'c'$, $\gamma = l'g'$ суть углы, измеряемые соответствующими дугами, а $\xi = R'C'c'$, $Q = l'C'c'$, $q = 180 - l'c'C'$ — сферические углы.

Характер встречи двух точек в момент, когда они сближаются до расстояния l , должен определяться значениями восьми величин

$$A = \frac{MC^2}{2} - \chi(r), \quad a = r\theta, \quad r, c, \lambda, \xi, P, Q.$$

Тогда, если $\Phi(A, a)dAda$ — время, в течение которого за единицу времени величины A и a , характеризующие движение точки I, находятся между A и $A + dA$, a и $a + da$, то

$$\Phi(A, a)dAdadr/\rho t(A, a)$$

— время, в течение которого расстояние этой точки от точки O находится к тому же между r и $r + dr$; $t(A, a)$ — опять-таки время, которое проходит от момента, когда r достигает максимума, до момента, когда r достигает минимума. Представим теперь, что вместе с материальной точкой I движется шар, в центре которого находится эта точка и радиус которого равен l . В таком случае элемент шаровой поверхности, которому соответствуют граничные значения P и Q , в течение выше определенного времени проходит относительно точки II путь

$$g \cdot \frac{\Phi(A, a)dAdadr}{\rho t(A, a)}$$

и, стало быть, пробегает в пространстве объем

$$\frac{\Phi(A, a)dAdadr}{\rho t(A, a)} \bar{g} l^2 \sin P \cos \gamma dP dQ.$$

В единице объема находится $N\phi(c)dc$ точек II, поэтому

$$N\phi(c)dc \sin \lambda d\lambda d\xi/4\pi$$

есть число точек, направление скоростей которых лежит в принятых границах. Таким образом, число точек II, которые за единицу времени проходят расстояние l от точки I так, что в момент достижения этого l значения $A, a \dots$ лежат в границах A и $A+dA, a$ и $a+da \dots$, равно

$$J = \frac{\Phi(A, a) \varphi(c)}{4\pi r t(A, a)} N \tilde{g} l^2 \sin P \cos \gamma \sin \lambda dA da dr dc dP dQ d\lambda d\zeta.$$

Время, за которое достигается расстояние $l - \delta l$, равно

$$\delta t = \frac{\delta l}{g \cos \gamma} = \frac{\delta l}{C \cos P - c \cos p}.$$

Сила, которая действует за это время на точку II, равна $K_2 = L \delta t$, соответствующая сила, действующая на точку I, $K_1 = -L \delta t$. Поэтому c изменяется на

$$\delta c = \frac{L \delta l \cos p}{m (C \cos P - c \cos p)} = \frac{L \delta l (\cos P \cos \lambda + \sin P \sin \lambda \cos Q)}{m (C \cos P - c \cos p)}.$$

Величина A изменяется на

$$\delta A = -\chi'(r) dr + MC \delta C = -\frac{C \cos P L \delta l}{C \cos P - c \cos p}.$$

Далее,

$$\delta r = \rho \delta t,$$

$$\begin{aligned} \delta \theta &= \frac{K_1}{M} \cos(\theta' l') - \frac{\theta \rho \delta t}{r} = -\frac{L \delta l [\cos(\theta' C) \cos P - \sin(\theta' C) \sin P \cos(Q - \zeta)]}{M (C \cos P - c \cos p)} - \\ &\quad - \frac{\theta \delta r}{r} = -\frac{L \delta l [\theta \cos P - \rho \sin P \cos(Q - \zeta)]}{MC} - \frac{\theta \delta r}{r}, \\ \delta a &= -\frac{L \delta l [a \cos P - r \rho \sin P \cos(Q - \zeta)]}{MC}. \end{aligned}$$

Далее, если дуги $C'C_1$ и $c'c_1$ равны $\pi/2$, то

$$\begin{aligned} \delta \lambda &= \frac{L \delta t}{MC} \cos(l' C_1) - \frac{L \delta t}{mc} \cos(l' c_1) - \chi'(r) \delta t \theta \cos \zeta / C^2 = \\ &= L \delta t \left(\frac{\sin P \cos Q}{MC} - \frac{\sin p \cos q}{mc} \right) - \frac{\chi'(r) a \cos \zeta \delta t}{Mr C^2} = \frac{L \delta t \sin P \cos Q}{MC} - \\ &\quad - \frac{L \delta t}{cm} (\cos P \sin \lambda - \sin P \cos \lambda \cos Q) - \frac{\chi'(r) a \cos \zeta \delta t}{MC^2 r}. \end{aligned}$$

Изменение ζ обусловлено двумя дополнительными обстоятельствами.

1. Если направление скорости c перпендикулярно плоскости cOC , то путь по этому направлению равен

$$\frac{L \delta t}{m} \sin P \sin Q,$$

вследствие чего ζ возрастает на $-L \delta t \sin P \sin Q / m c \sin \lambda$.

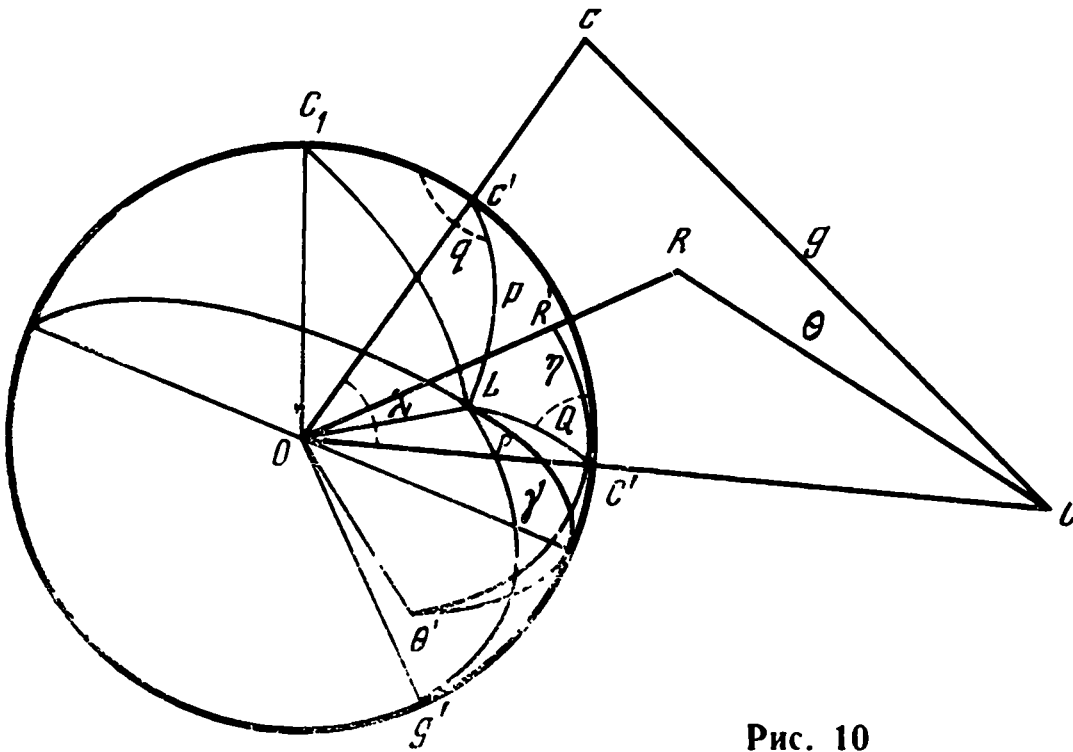


Рис. 10

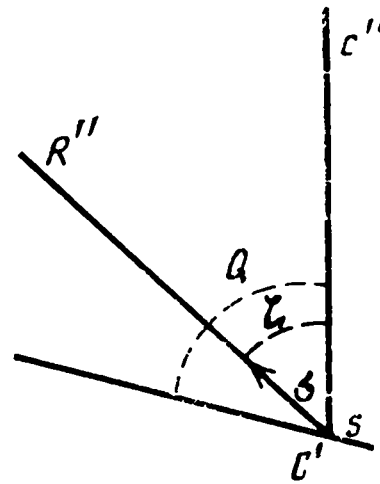


Рис. 11

2. Точка C изменяет свое положение. Чтобы определить влияние этого движения на ξ , проведем на рис. 10 плоскость, касающуюся шара с радиусом, равным 1, в точке C' . Точки пересечения этой плоскости с различными линиями обозначены на рис. 11 теми же буквами, что и соответствующие концы этих линий на рис. 10, только штрихованными дважды. Вследствие взаимодействия обеих материальных точек C пробегает отрезок $L\delta t/M$, а C' поэтому — отрезок $L\delta t/MC$, проекция которого на плоскость рис. 11 равна

$$s = \frac{L\delta t}{MC} \sin P$$

и при положительном L приходится на продолжение $C'l''$. Вследствие воздействия точки O точка C' описывает путь $\chi'(r)\delta t/MC$, проекция которого на плоскость рис. 11 описывает поэтому путь

$$\sigma = \frac{\chi'(r)\delta t}{MC} \sin \eta = \frac{\chi'(r)\delta t a}{MC^2 r}$$

в направлении $C'R''$. В результате прямая $C'R''$ поворачивается на угол $s \sin(Q - \xi)/C'R' = L\delta t \sin P \sin(Q - \xi)/MC \operatorname{tg} \eta = L\delta t \sin P \sin(Q - \xi) r\rho/MCa$, а прямая $C'c''$ — на угол

$$(s \sin Q - \sigma \sin \xi) C'c'' = \left(L\delta t \sin P \sin Q - \chi'(r)\delta t \frac{a}{Cr} \sin \xi \right) / MC \operatorname{tg} \lambda.$$

Изменение положения прямой OR' не оказывает влияния. Отсюда, учитывая, кроме того, характер вращения, определим совокупный прирост ξ следующим образом:

$$\delta\zeta = -\frac{L\delta t \sin P \sin Q}{mc \sin \lambda} + \frac{L\delta t r \rho \sin P \sin (Q - \zeta)}{MCa} - \frac{L\delta t \sin P \sin Q - \chi'(r) \delta t \frac{a}{Cr} \sin \zeta}{MC \operatorname{tg} \lambda}.$$

Вследствие, во-первых, изменения положения прямой Ol' величина P получает прирост на

$$\frac{C \sin P \delta t}{l} - \frac{c \sin p \delta t \cos (C'l'c')}{l} = \frac{C \sin P \delta t}{l} - \frac{c \delta t}{l} (\cos \lambda \sin P - \sin \lambda \cos P \cos Q).$$

Вследствие, во-вторых, изменения положения прямой OC' , P получает прирост на

$$\frac{L\delta t \sin P}{MC} - \frac{\chi'(r) \delta t \sin \eta \cos (Q - \zeta)}{MC} = \frac{L\delta t \sin P}{MC} - \frac{\chi'(r) \delta t a \cos (Q - \zeta)}{MC^2 r},$$

и, стало быть, в целом

$$\delta P = \frac{C \sin P \delta t}{l} - \frac{c \delta t}{l} (\cos \lambda \sin P - \sin \lambda \cos P \cos Q) + \frac{L\delta t \sin P}{MC} - \frac{\chi'(r) \delta t a \cos (Q - \zeta)}{MC^2 r}.$$

Наконец: 1) Q возрастает на $-L\delta t \sin P \sin Q / mc \sin \lambda$, поскольку в направлении c , перпендикулярном плоскости cOC , проходится путь

$$\frac{L\delta t}{m} \sin P \sin Q;$$

2) Q возрастает на $-c\delta t \sin \lambda \sin Q / l \sin P$, поскольку при параллельном переносе линии, соединяющей две материальные точки, таком, что один из ее концов остается фиксированным в точке O , l' проходит в направлении, перпендикулярном плоскости $l'OC'$, путь

$$c\delta t \sin p \sin (c'l'C')/l = c\delta t \sin \lambda \sin Q/l;$$

3) приращение Q вследствие изменения положения прямой OC' определим, как и прежде, строя в точке C' касательную к шару плоскость, представленную на рис. 11. Приращение угла Q на этом рисунке составляет

$$\frac{\sigma \sin (Q - \zeta)}{C'l''} + \frac{\sigma \sin \zeta - s \sin Q}{C''c''} = \frac{\chi'(r) \delta t a \sin (Q - \zeta)}{MC^2 r \operatorname{tg} P} - \frac{L\delta t \sin P \sin Q + \chi'(r) \delta t \frac{a}{Cr} \sin \zeta}{MC \operatorname{tg} \lambda}.$$

Собирая все эти составляющие, получим

$$\delta Q = -\frac{L\delta t \sin P \sin Q}{mc \sin \lambda} - \frac{c\delta t \sin \lambda \sin Q}{l \sin P} + \frac{\chi'(r) \delta t a \sin (Q - \zeta)}{MC^2 r \operatorname{tg} P} + \frac{\chi'(r) \delta t a \sin \zeta}{MC^2 r \operatorname{tg} \lambda} - \frac{L\delta t \sin P \sin Q}{MC \operatorname{tg} \lambda}.$$

Если теперь обозначим A' , a' , ... величины $A + \delta A$, $a + \delta a$, ..., то, разлагая в степенной ряд величины, обозначенные δ , и пренебрегая чле-

нами второго и высшего порядков, получим

$$\begin{aligned} \frac{g' l'^2 \sin P' \cos \gamma' \sin \lambda'}{\rho'} &= \frac{g l^2 \sin P \cos \gamma \sin \lambda}{\rho} \left\{ \left[\frac{\cos P}{C (C \cos P - c \cos p)} - \right. \right. \\ &- \left. \frac{1}{\rho^2} \right] \frac{\delta A}{M} - \frac{\cos p \delta c}{C \cos P - c \cos p} + \left[\frac{\chi' (r) \cos P}{MC (C \cos P - c \cos p)} - \frac{\chi' (r)}{M \rho^2} - \frac{a^2}{r^3 \rho^2} \right] \delta r + \\ &+ \left[\cot \lambda + \frac{c \cos P \sin \lambda - c \sin P \cos Q \cos \lambda}{C \cos P - c \cos p} \right] \delta \lambda + \\ &+ \left[\cot P + \frac{c (\sin P \cos \lambda - \cos P \sin \lambda \cos Q) - C \sin P}{C \cos P - c \cos p} \right] \delta P + \\ &+ \left. \frac{c \sin P \sin \lambda \sin Q \delta Q}{C \cos P - c \sin p} - \frac{2 \delta l}{l} + \frac{a \delta a}{r^2 \rho^2} \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Далее, как и в предыдущей задаче,

$$\begin{aligned} dA' da' dr' dc' dP' dQ' d\lambda' d\zeta' &= dA da dr dc dP dQ d\lambda d\zeta \times \\ &\times \left(1 + \frac{d\delta A}{dA} + \frac{d\delta a}{da} + \frac{d\delta r}{dr} + \frac{d\delta c}{dc} + \frac{d\delta P}{dP} + \frac{d\delta Q}{dQ} + \frac{d\delta \lambda}{d\lambda} + \frac{d\delta \zeta}{d\zeta} \right). \quad (11) \end{aligned}$$

При составлении этих восьми дифференциальных уравнений в частных производных все величины, входящие в выражения δA , δa , ..., необходимо, разумеется, выражать через восемь независимых переменных, а δt заменить его значением $\delta l / (C \cos P - c \cos p)$. В результате получим

$$\begin{aligned} d\delta A/dA &= L \delta t c \cos P \cos p / MC (C \cos P - c \cos p), \\ d\delta a/da &= - \frac{L \delta t}{MC} \left[\cos P + \frac{a}{rp} \sin P \cos (Q - \zeta) \right], \\ d\delta r/dr &= \delta t \left[\frac{\chi' (r)}{M \rho} + \frac{a^2}{r^3 \rho} - \frac{\rho \chi' (r) \cos P}{MC (C \cos P - c \cos p)} \right], \\ d\delta c/dc &= L \delta t \cos^2 p / m (C \cos P - c \cos p), \\ d\delta \zeta/d\zeta &= \frac{\chi' (r) a \cos \zeta dt}{Mr C^2 \operatorname{tg} \lambda} - \frac{L \delta t \sin P \cos (Q - \zeta) rp}{MC a}, \\ d\delta \lambda/d\lambda &= - \frac{L \delta t \cos p}{mc} - \frac{c (\cos P \sin \lambda - \sin P \cos \lambda \cos Q) \delta t}{C \cos P - c \cos p} \times \\ &\times \left[\frac{L \sin P \cos Q}{CM} - \frac{L (\cos P \sin \lambda - \sin P \cos \lambda \cos Q)}{mc} - \frac{\chi' (r) a \cos \zeta}{MC^2 r} \right], \\ d\delta P/dP &= \frac{C \cos P \delta t}{l} + \frac{L \cos P \delta t}{MC} - \frac{c \delta t \cos p}{l} + \left[\frac{C \sin P}{l} + \frac{L \sin P}{MC} - \right. \\ &- \frac{\chi' (r) a \cos (Q - \zeta)}{MC^2 r} - \frac{c}{l} (\cos \lambda \sin P - \\ &- \cos P \sin \lambda \cos Q) \left. \right] \frac{C \sin P - c (\sin P \cos \lambda - \cos P \sin \lambda \cos Q) \delta t}{C \cos P - c \cos p}, \end{aligned}$$

$$d\delta Q/dQ = - \frac{L\delta t \sin P \cos Q}{\sin \lambda} \left(\frac{\cos \lambda}{MC} + \frac{1}{mc} \right) - \frac{c\delta t \sin \lambda \cos Q}{l \sin P} +$$

$$+ \frac{\chi'(r) \delta t a \cos(Q - \zeta)}{MC^2 r \operatorname{tg} P} + \left[\frac{L \sin P \sin Q}{\sin \lambda} \left(\frac{\cos \lambda}{MC} + \frac{1}{mc} \right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\chi'(r) a \sin \zeta}{MC^2 r \operatorname{tg} \lambda} - \frac{c\delta t \sin \lambda \sin Q}{l \sin P} - \frac{\chi'(r) \sin(Q - \zeta) a}{MC^2 r \operatorname{tg} P} \right] \frac{c \sin P \sin \lambda \sin Q \delta t}{C \cos P - c \cos p}.$$

После подстановки этих значений в формулу (11), а значений δA , δa , δr , ... в формулу (10) и перемножения обоих выражений получим

$$\frac{g' l'^2 \sin P' \cos \gamma' \sin \lambda'}{\rho'} dA' da' dr' dc' d\lambda' d\zeta' dP' dQ' =$$

$$= \left(1 - \frac{2\delta c}{c} - \frac{\delta a}{a} \right) \frac{gl^2 \sin P \cos \gamma \sin \lambda}{\rho} dA da dr dc d\lambda d\zeta dP dQ,$$

поскольку все другие члены сокращаются. Следовательно,

$$\frac{c'^2 a' g' l'^2}{\rho'} \sin P' \cos \gamma' \sin \lambda' dA' da' dr' dc' d\lambda' d\zeta' dP' dQ' =$$

$$= \frac{c^2 a g l^2}{\rho} \sin P \cos \gamma \sin \lambda dA da dr dc d\lambda d\zeta dP dQ.$$

Как в предыдущей задаче, отсюда следует, что это выражение равно

$$\frac{(c^{(n)})^2 a^{(n)} g^{(n)} (l^{(n)})^2}{\rho^{(n)}} \sin P^{(n)} \sin \gamma^{(n)} \sin \lambda^{(n)} dA^{(n)} da^{(n)} dr^{(n)} dc^{(n)} d\lambda^{(n)} d\zeta^{(n)} dP^{(n)} dQ^{(n)}$$

и что для уравнения $J = J^{(n)}$ необходимо, чтобы

$$\frac{\Phi(A^{(n)}, a^{(n)})}{a^{(n)} l(A^{(n)}, a^{(n)})} \frac{\varphi(c^{(n)})}{(c^{(n)})^2} = \frac{\Phi(A, a)}{a l(A, a)} \frac{\varphi(c)}{c^2},$$

т. е. чтобы Φ и φ сохраняли те же значения, что и в специальном случае мгновенно действующих сил. По существу, не многим более трудна проблема, когда материальные точки окружают друг друга парами, связанными любой силой, при том условии опять-таки, что действие их друг на друга подчиняется произвольному закону. Так как, впрочем, соответствующие формулы оказываются гораздо более сложными, а все эти задачи и без того вытекают в качестве частных случаев из общих теорем, которые предстоит вывести в дальнейшем, я не стану более останавливаться на этом.

II. РАВНОВЕСИЕ ЖИВОЙ СИЛЫ МЕЖДУ КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК

I

На очень большой, замкнутой со всех сторон плоской поверхности находится n материальных точек, массы которых обозначим $m_1, m_2, \dots, m_n$, а скорости — $c_1, c_2, \dots, c_n$. Между ними действуют любые силы, но это действие сказывается только на дистанции, исчезающе малой по сравнению со средним расстоянием между точками. Для направлений скоростей этих точек, как и прежде, очевидно, что все направления на

плоскости равновероятны. Но вероятность того, что скорость одной точки лежит в данных границах и одновременно скорость другой находится в других границах, уже никак не будет равна произведению обеих вероятностей, взятых по отдельности. Напротив, вторая вероятность будет зависеть от значения вероятности, предположенного для скорости первой точки. В конечном счете скорость последней точки полностью определена скоростями $n-1$ других, ведь вся система в целом всегда должна содержать одинаковое количество живой силы. Поэтому я обозначу $\varphi_1(c_2, c_3, \dots, c_n)dc_2dc_3 \dots dc_n$ время, в течение которого в единицу времени скорости распределены так, что c_2 лежит между c_2 и c_2+dc_2 , c_3 одновременно лежит между c_3 и c_3+dc_3 и т. д. до c_n , т. е. определяю вероятность такого распределения скоростей. Пусть вероятность того, что c_1 лежит между c_1 и c_1+dc_1 , а остальные скорости, кроме c_2 , лежат в аналогичных границах, будет

$$\varphi_2(c_1, c_3, c_4, \dots, c_n)dc_1dc_3 \dots dc_n$$

и т. д. Пусть, далее, живые силы

$$m_1c_1^2/2 = k_1, m_2c_2^2/2 = k_2, \dots, m_nc_n^2/2 = k_n,$$

а вероятность того, что k_2 лежит между k_2 и k_2+dk_2 , k_3 между k_3 и k_3+dk_3 и т. д. до k_n , —

$$\psi_1(k_2, k_3, \dots, k_n)dk_2dk_3 \dots dk_n.$$

Значение $\psi_2(k_1, k_3, \dots, k_n)$ и т. д. пусть будет аналогичным, и в таком случае имеем

$$m_2c_2 \cdot m_3c_3 \dots m_nc_n \psi_1 \left(\frac{m_2c_2^2}{2}, \frac{m_3c_3^2}{2}, \dots, \frac{m_nc_n^2}{2} \right) = \varphi_1(c_2c_3 \dots c_n)$$

или

$$\varphi_1(c_2c_3 \dots c_n) = 2^{\frac{n-1}{2}} \sqrt{m_2m_3 \dots m_n} \sqrt{k_2k_3 \dots k_n} \psi_1(k_2k_3, \dots, k_n)$$

и так же точно для всех остальных φ и ψ . Рассмотрим теперь соударение какой-нибудь пары точек, например m_r и m_s , которое происходит так, что c_r лежит между c_r и c_r+dc_r , c_s между c_s и c_s+dc_s . Пусть границы тех же величин после соударения c_r' и $c_r'+dc_r'$, c_s' и $c_s'+dc_s'$. Ясно, далее, что живая сила будет находиться в равновесии, если точки, лежащие в границах, обозначенных штрихами, будут сталкиваться столь же часто, что и точки, лежащие в нештрихованных границах, каковы бы ни были при этом прочие величины, характеризующие столкновение, и границы, в которых лежит значение скоростей остальных точек. Число точек, которые сталкиваются в указанных границах, и именно так, что скорости остальных точек лежат одновременно между c_2 и c_2+dc_2 , $\dots$, отличается, однако, от соответствующего числа в прежних задачах только тем, что на место произведения $\varphi(c_r)\varphi(c_s)drds$ ставится функция $\varphi_1(c_2, c_3, \dots, c_n)dc_2dc_3 \dots dc_n$. Поэтому также на место условия, найденного прежде (для подобного случая, который можно легко распростра-

нить на разбираемый случай)

$$\varphi(c_r)\varphi(c_s)/c_rc_s = \varphi(c'_r)\varphi(c'_s)/c'_rc'_s,$$

ставится условие

$$\varphi_1(c_2, c_3, \dots, c_n)/c_2c_3 \dots c_n = \varphi_1(c_2', c_3', \dots, c_n')/c_2'c_3' \dots c_n'$$

То же самое справедливо, разумеется, и для $\varphi_2, \varphi_3, \dots$. Если вместо φ ввести функцию ψ , получится

$$\psi_1(k_2, k_3, \dots, k_n) = \psi_1(k_2', k_3', \dots, k_n')$$

всякий раз, когда

$$k_r - k_s = k'_r - k'_s.$$

Если вычесть из дифференциала первого уравнения

$$\frac{d\psi_1}{dk_r} dr_r + \frac{d\psi_1}{dk_s} dk_s = \frac{d\psi_1}{dk'_r} dk'_r + \frac{d\psi_1}{dk'_s} dk'_s$$

дифференциал второго, умноженный на λ , и положить коэффициенты каждого дифференциала по отдельности равными нулю, получится

$$\lambda = \frac{d\psi_1}{dk_r} = \frac{d\psi_1}{dk_s} = \frac{d\psi'_1}{dk'_r} = \frac{d\psi'_1}{dk'_s}.$$

Следовательно, вообще

$$\frac{d\psi_1}{dk_2} = \frac{d\psi_1}{dk_3} = \frac{d\psi_1}{dk_1} = \dots = \frac{d\psi_1}{dk_n},$$

и поэтому ψ является функцией от $k_2 + k_3 + \dots + k_n$. Мы поэтому будем писать $\psi_1(k_2, k_3, \dots)$ в форме $\psi_1(k_2 + k_3 + \dots + k_n)$. Нужно найти еще условие теплового равновесия между m_1 и остальными точками.

Это полностью определило бы ψ_1 . Простейшим способом это делается с помощью остальных ψ , которые, как и ψ_1 , должны быть, разумеется, функциями суммы. Эти суммы, однако, связаны друг с другом определенным соотношением. А именно, если полная живая сила, содержащаяся в системе, $n\kappa$, то

$$k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n = n\kappa.$$

Если, следовательно, вместо фигурирующих в $\psi_1(k_2 + k_3 + \dots + k_n) \times \times dk_1 dk_3 \dots dk_n$ переменных ввести новые переменные

$$k_3, k_4, \dots, k_n; \quad n\kappa - k_2 - k_3 - \dots - k_n = k_1,$$

то должны получить $\psi_2(k_1 + k_3 + \dots + k_n) dk_1 dk_3 \dots dk_n$. В результате $\psi_1(k_2 + k_3 + \dots + k_n)$ превращается в $\psi_1(n\kappa - k_1)$, а $dk_2 dk_3 \dots dk_n$ в $dk_1 dk_3 \dots dk_n$. Таким образом, для всех k_1 и k_2

$$\psi_1(n\kappa - k_1) = \psi_2(k_1 + k_3 + \dots + k_n) = \psi_2(n\kappa - k_2),$$

следовательно, все ψ равны одной и той же константе h . Стало быть, ве-

роятность того, что в одно и то же время k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, k_2 между k_2 и $k_2 + dk_2$ и т. д., причем может быть пропущена только одна из k , равна

$$h dk_1 dk_2 dk_3 \dots,$$

где опять-таки отсутствует соответствующий дифференциал. В тот момент, когда $k_1 + k_2 + k_3 \dots$ превышает значение $n\kappa$, эта вероятность, разумеется, сразу же становится равной нулю.

Но вероятность того, что c_2 лежит между c_2 и $c_2 + dc_2$, c_3 — между c_3 и $c_3 + dc_3 \dots$, определена уравнением

$$\varphi_1(c_2 c_3 \dots c_n) dc_2 dc_3 \dots dc_n = m_2 m_3 \dots m_n h c_2 c_3 \dots c_n dc_2 dc_3 \dots dc_n.$$

При этом конец c_2 лежит внутри кольца площадью $2\pi c_2 dc_2$, конец c_3 — внутри кольца площадью $2\pi c_3 dc_3$ и т. д., конец c_1 лежит на периферии круга длиной $2\pi c_1$, а так как внутри этих колец все точки равновероятны, можно сказать: вероятность того, что конец c_2 лежит внутри элемента поверхности $d\sigma_2$, конец c_3 внутри элемента поверхности $d\sigma_3$ и т. д., конец же c_1 на бесконечно малой линии $d\omega_1$, пропорциональна произведению

$$\frac{1}{c_1} d\omega_1 d\sigma_2 d\sigma_3 \dots d\sigma_n,$$

если только требуемые положения и скорости не невозможны, ибо они не должны противоречить принципу сохранения живой силы.

Остается еще найти время, на протяжении которого в единицу времени живая сила какой-нибудь точки, например первой, лежит в известных границах между k_1 и $k_1 + dk_1$, не принимая во внимание живую силу остальных точек. Если с этой целью мы разделим всю живую силу, сохраняющуюся в системе, на бесконечно много (p) равных частей, то в случае, когда имеется только две материальные точки, т. е. для $n=2$, вероятности того, что k_1 приходится на какой-нибудь из p интервалов — от 0 до $2\kappa/p$, от $2\kappa/p$ до $4\kappa/p$, от $4\kappa/p$ до $6\kappa/p$ и т. д., равны, и проблема таким образом решена. Для $n=3$, если k_1 лежит между $(p-1)3\kappa/p$ и $p(3\kappa/p)$, k_2 и k_3 должны также лежать в первом p -интервале. Если k_1 лежит в предпоследнем интервале, т. е. для

$$(p-2) \frac{3\kappa}{p} \leq k_1 \leq (p-1) \frac{3\kappa}{p},$$

возможны два случая: k_1 может приходиться на первый или второй p -интервал; k_3 всегда определена. В случае

$$(p-3) \frac{3\kappa}{p} \leq k_1 \leq (p-2) \frac{3\kappa}{p}$$

для k_2 возможны три интервала и т. д. Так как, далее, все эти случаи равновероятны, а их число в целом составляет

$$1 + 2 + 3 + \dots + p = \frac{p(p+1)}{2},$$

то вероятность того, что k_1 лежит между $(p-q)\frac{3\kappa}{p}$ и $(p-q)\frac{3\kappa}{p} + \frac{3\kappa}{p}$, равна $2q/p(p+1)$, а поскольку p бесконечно, ее можно положить равной $2q/p^2$. Если положим $(p-q)\frac{3\kappa}{p} = k_1$ и $\frac{3\kappa}{p} = dk_1$, то, стало быть, вероятность того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, равна $2(3\kappa - k_1)dk_1/(3\kappa)^2$. Если $n=4$ и k_1 лежит в последнем интервале, т. е. $(p-1)4\kappa/p \leq k_1$, то опять-таки возможен только один случай, а именно, что k_2 и k_3 лежат в первом интервале. Если

$$(p-2)\frac{4\kappa}{p} \leq k_1 \leq (p-1)\frac{4\kappa}{p},$$

возможны три случая, а именно для k_2 и k_3 интервалы 11, 12 и 21. Для

$$(p-3)\frac{4\kappa}{p} \leq k_1 \leq (p-2)\frac{4\kappa}{p}$$

имеется уже шесть случаев, а именно, для k_2 и k_3 интервалы 11, 12, 13, 21, 22 и 31; k_4 всегда определена. В общем случае, для

$$(p-q)\frac{4\kappa}{p} \leq k_1 \leq (p-q+1)\frac{4\kappa}{p},$$

возможны $q(q+1)/2$ случаев. В этом легко убедиться, если принять в расчет вместо интервалов для k_2 и k_3 интервалы для k_2 и k_2+k_3 . Эти интервалы суть в первом случае — 11, во втором случае — 11, 12, 22, в третьем — 11, 12, 13, 22, 23, 33, т. е. не что иное, как комбинации по два из 1, 2, 3 элементов. Для всех значений k_1 в целом возникает

$$\frac{1 \cdot 2}{2} + \frac{2 \cdot 3}{2} + \dots + \frac{p(p+1)}{2} = \frac{p(p+1)(p+2)}{2 \cdot 3}$$

случаев. Следовательно, вероятность того, что k_1 лежит между $(p-q)4\kappa/p$ и $(p-q)\frac{4\kappa}{p} + \frac{4\kappa}{p}$, равна $\frac{3q(q+1)}{p(p+1)(p+2)}$, если пренебречь бесконечно малым, $3q^2/p^3$. Если опять положим $(p-q)4\kappa/p = k_1$ и $4\kappa/p = dk_1$, то для вероятности того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, получим выражение $3(4\kappa - k_1)^2 dk_1 / (4\kappa)^3$. Точно таким же способом в общем случае для времени, на протяжении которого в единицу времени в системе из n точек живая сила какой-нибудь из них лежит в границах k и $k + dk$, получается выражение

$$\frac{(n-1)(n\kappa - k)^{n-2} dk}{(n\kappa)^{n-1}},$$

и поэтому вероятность того, что живая сила лежит между ее максимальным значением $n\kappa$ и k , равна $(1 - k/n\kappa)^{n-1}$. Средняя живая сила каждой точки есть κ . Для $n=\infty$ последняя вероятность превращается в $e^{-k/\kappa}$, а первая, если пренебречь бесконечно малым, — в

$$\frac{1}{\kappa} \left(1 - \frac{k}{n\kappa}\right)^n dk = \frac{1}{\kappa} e^{-k/\kappa} dk.$$

Если ввести еще вместо k выражение $mc^2/2$, получим точно такую же формулу, какую мы получили в первой задаче. Замечу еще, что если выразить только что приведенный вывод в символах интегрального исчисления, то вероятность того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, выразится формулой

$$\frac{dk_1 \int_0^{n\kappa - k} dk_2 \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2} dk_3 \dots \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2}} dk_{n-1}}{\int_0^{n\kappa} dk_1 \int_0^{nk_1} dk_2 \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2} dk_3 \dots \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2}} dk_{n-1}},$$

которая после вычисления интегралов снова приводит к тому же самому выражению.

2

Пусть n материальных точек движется в очень большом пространстве, со всех сторон замкнутом упругими стенками. Проблема и обозначения остаются в остальном неизменными. Условие, чтобы в промежутки времени, в течение которых скорости всех точек, за исключением двух точек m_i и m_s , лежали в границах c_1 и $c_1 + dc_1$, c_2 и $c_2 + dc_2$..., эти две точки одинаково часто соударялись таким образом, чтобы c_r , c_s , g , ζ и какие бы то ни было другие переменные, определяющие столкновение, лежали в границах c_r и $c_r + dc_r$, c_s и $c_s + dc_s$, g и $g + dg$..., т. е. таким образом, чтобы эти величины лежали между c'_r и $c'_r + dc'_r$, c'_s и $c'_s + dc'_s$..., выражается формулой

$$\frac{\varphi_1(c_2, c_3 \dots c_r \dots c_s \dots c_n)}{c_r^2 c_s^2} = \frac{\varphi_1(c_2, c_3 \dots c'_r \dots c'_s \dots c_n)}{c'^2_r c'^2_s}.$$

При этом, как и прежде, если значения переменных до столкновения лежали в границах c_r и $c_r + dc_r$, c_s и $c_s + dc_s$, g и $g + dg$..., после столкновения они должны лежать между c'_r и $c'_r + dc'_r$, c'_s и $c'_s + dc'_s$... и наоборот. Между c_r , c_s , c'_r и c'_s должно поэтому существовать единственное соотношение

$$\frac{m_r c_r^2}{2} + \frac{m_s c_s^2}{2} = \frac{m'_r c'^2_r}{2} + \frac{m'_s c'^2_s}{2}.$$

Если опять ввести живые силы, получится

$$\psi_1(k_2, k_3 \dots k_r \dots k_s \dots k_n) / \sqrt{k_r k_s} = \psi_1(k_2, k_3 \dots k'_r \dots k'_s \dots k_n) / \sqrt{k'_r k'_s}.$$

Чтобы получить симметричное выражение, разделим левую и правую части на $\sqrt{k_2 k_3 \dots}$, в котором пропущены только k_1 , k_r и k_s . Таким образом мы получаем уравнения, вполне аналогичные тем, которые мы получили в предыдущей задаче, с той разницей, что теперь вместо $\psi_1(k_2, k_3, \dots, k_n)$ стоит выражение

$$\psi_1(k_2, k_3, \dots, k_n) / \sqrt{k_2 k_3 \dots k_n}.$$

Из этих уравнений следует, стало быть, что это выражение должно быть функцией $k_2 + k_3 + \dots + k_n$. Тогда получим

$$\psi_1(k_2, k_3, \dots, k_n) = \sqrt{k_2 k_3 \dots k_n} \chi_1(k_2 + k_3 + \dots + k_n),$$

$$\psi_2(k_1, k_3, \dots, k_n) = \sqrt{k_1 k_3 \dots k_n} \chi_2(k_1 + k_3 + \dots + k_n)$$

и т. д. По тем же основаниям, что и в предыдущей задаче, $k_1 + k_2 + \dots + k_n = n\kappa$, $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 \dots$; следовательно,

$$\begin{aligned} \sqrt{k_2 k_3 \dots k_n} \chi_1(n\kappa - k_1) &= \sqrt{k_1 k_3 \dots k_n} \chi_2(n\kappa - k_2) = \\ &= \sqrt{k_1 k_2 k_4 \dots k_n} \chi_3(n\kappa - k_3) \dots, \end{aligned}$$

откуда получается

$$\chi_1(n\kappa - k_1) = h \sqrt{k_1}, \quad \chi_2(n\kappa - k_2) = h \sqrt{k_2}, \quad \chi_3(n\kappa - k_3) = h \sqrt{k_3} \dots$$

Значит, вероятность того, что в одно и то же время k_2 лежит между k_2 и $k_2 + dk_2$, k_3 — между k_3 и $k_3 + dk_3$ и т. д., равна

$$\psi_1(k_2, k_3, \dots) dk_2 dk_3 \dots dk_n = h \sqrt{k_1 k_2 k_3 \dots k_n} dk_2 dk_3 \dots dk_n;$$

вероятность же того, что c_2 лежит между c_2 и $c_2 + dc_2$, c_3 — между c_3 и $c_3 + dc_3 \dots$, равна

$$\psi_1(c_2, c_3, \dots) dc_2 dc_3 \dots dc_n = \frac{h}{2^{n/2}} m_1^{1/2} m_2^{3/2} m_3^{3/2} \dots m_n^{3/2} c_1 c_2^2 c_3^2 \dots c_n^2 dc_2 dc_3 \dots dc_n.$$

Конец c_2 лежит при этом в сферической оболочке $4\pi c_2^2 dc_2$, конец c_3 — в сферической оболочке $4\pi c_3^2 dc_3$ и т. д., конец же вектора c_1 — на сферической поверхности $4\pi c_1^2$, и так как внутри этих пространств каждая точка равновероятна, вероятность того, что конец вектора c_2 находится в элементе объема ds_2 , конец вектора c_3 — внутри элемента объема ds_3 и т. д., а конец c_1 — на элементе поверхности $d\sigma_1$, пропорциональна

$$\frac{1}{c_1} d\sigma_1 ds_2 ds_3 ds_4 \dots ds_n.$$

Нужно еще найти вероятность того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, не принимая во внимание значений остальных живых сил. Тем же самым способом, как и в предыдущей задаче, убедимся, что, если k_1 должна лежать между k_1 и $k_1 + dk_1$, k_2 может лежать в интервале от нуля до $n\kappa - k_1$, k_3 же — в интервале от нуля до $n\kappa - k_1 - k_2$ и т. д.; лишь k_n полностью определена. Если выражение для каждого из этих случаев умножить на его вероятность $h \sqrt{k_1 k_2 k_3 \dots k_{n-1}} (n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-1}) dk_1 dk_2 \times \dots \times dk_{n-1}$ и сложить их, получится

$$\begin{aligned} h \sqrt{k_1} dk_1 \int_0^{n\kappa - k_1} \sqrt{k_2} dk_2 \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2} \sqrt{k_3} dk_3 \dots \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-3}} \sqrt{k_{n-2}} dk_{n-2} \times \\ \times \int_0^{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-3} - k_{n-2}} \sqrt{k_{n-1}} \sqrt{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2} - k_{n-1}} dk_{n-1}. \end{aligned}$$

Если этот интеграл разделить на сумму всех возможных случаев вообще, каждый из которых опять-таки умножен на свою вероятность, и, таким образом, взять этот интеграл еще и по k_1 в пределах от нуля до $n\kappa$, он даст вероятность того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$. Проводя первое интегрирование, найдем

$$\int_0^{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2} - k_{n-1}} \sqrt{k_{n-1}} \sqrt{n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2} - k_{n-1}} dk_{n-1} = \\ = \frac{[\Gamma(3/2)]^2}{\Gamma(6/2)} (n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-2})^{4/2}.$$

Если провести и второе интегрирование, получится

$$[\Gamma(3/2)]^3 \Gamma(6/2) (n\kappa - k_1 - k_2 - \dots - k_{n-3})^{7/2} / \Gamma(6/2) \Gamma(9/2).$$

Если продолжать интегрирование дальше, придем в конце концов к следующему выражению для числителя:

$$h \frac{[\Gamma(3/2)]^{n-1}}{\Gamma\left(\frac{3n-3}{2}\right)} (n\kappa - k_1)^{\frac{3n-5}{2}} \sqrt{k_1} dk_1.$$

Интеграл от этого выражения по k_1 от нуля до $n\kappa$ дает выражение для знаменателя

$$h \frac{[\Gamma(3/2)]^n}{\left(\Gamma \frac{3n}{2}\right)} (n\kappa)^{\frac{3n-2}{2}},$$

и, стало быть, вероятность того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1$, равна

$$\frac{\Gamma(3n/2)}{\Gamma(3/2) \Gamma\left(\frac{3n-3}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{k(n\kappa - k)^{3n-5}}{(n\kappa)^{3n-2}}} dk.$$

Средняя живая сила каждой точки — κ . Вследствие того, что при $n = \infty$

$$\lim \frac{\Gamma(3n/2)}{(3n/2)^{3/2} \Gamma\left(\frac{2n-3}{2}\right)} = 1,$$

это выражение сводится к

$$3 \sqrt{3k/2\pi\kappa^3} e^{-3k/2\kappa} dk,$$

т. е. идентично с найденным ранее.

3

Нужно рассмотреть еще следующую проблему. В пространстве, замкнутом со всех сторон упругими стенками, находится n свободных материальных точек, которые действуют друг на друга произвольным образом на расстоянии, исчезающе малом по сравнению со средней дистанцией между ними. В том же пространстве пусть будут, кроме того, N точек, которые притягиваются произвольными силами к такому же количеству неподвижных центров и воздействуют опять-таки произвольными силами на n точек так, однако, что это действие сказывается лишь на малых расстояниях. Наконец, допустим еще, что N точек не действуют друг на друга. Как и прежде, охарактеризуем особенности пути каждой точки величинами $A_1, a_1, A_2, a_2, \dots, A_N, a_N$, которые имеют то же значение, что и в задаче 5. Пусть вероятность того, что живые силы n точек лежат одновременно в границах k_1 и $k_1 + dk_1, k_2$ и $k_2 + dk_2 \dots k_n$ и $k_n + dk_n$, а величины $A_1, a_1, A_2, a_2 \dots$ лежат в границах A_1 и $A_1 + dA_1 \dots$, будет

$$\psi(k_1, k_2 \dots A_1, a_1, A_2, a_2 \dots) dk_1 dk_2 \dots dA_1 da_1 dA_2 da_2 \dots,$$

но при этом одна из величин $k_1, k_2 \dots k_n, A_1, A_2 \dots A_N$ вместе со своим дифференциалом должна отсутствовать, поскольку определяется остальными. Пусть индекс l функции ψ обозначает отсутствие величины k_l , а индекс L — отсутствие величины A_L . Условие равновесия живой силы между любыми двумя точками будет, как и прежде, отличаться от выражения, найденного для бесконечно многих точек, только тем, что вместо произведения обеих вероятностей появится функция ψ . Для двух свободных точек при $k_r + k_s = k'_r + k'_s$ это условие поэтому выразится уравнением

$$\frac{\psi(k_1 \dots k_r \dots k_s \dots A_1, a_1, A_2, a_2, \dots)}{\sqrt{k_r k_s}} = \frac{\psi(k_1 \dots k_{r-1}, k'_r, k_{r+1} \dots k'_{s-1}, k'_s, k_{s+1} \dots A_1, a_1 \dots)}{\sqrt{k'_r k'_s}},$$

а для двух точек, одна из которых свободна, а другая притягивается неподвижным центром, при $k_r + k_s = k'_r + k'_s$ оно будет

$$\frac{\psi(k_1, k_2 \dots k_r \dots A_1, a_1 \dots A_s, a_s)}{\sqrt{k_r a_s t_s(A_s a_s)}} = \frac{\psi(k_1, k_2 \dots k_{r-1}, k'_r, k_{r+1} \dots A_1, a_1 \dots a_{s-1}, A'_s, a'_s, A_{s+1} \dots)}{\sqrt{k'_r a'_s t_s(A'_s, a'_s)}}.$$

Из всех представленных таким образом условий следует

$$\frac{\psi_l(k_1, k_2 \dots k_{l-1}, k_{l+1} \dots A_1, a_1, A_2, a_2 \dots)}{\sqrt{k_1 k_2 \dots k_{l-1}, k_{l+1} \dots a_1 t_1(A_1, a_1), a_2 t_2(A_2, a_2) \dots}} = \chi_l(k_1 + k_2 + \dots + k_{l-1} + k_{l+1} + \dots + A_1 + A_2 \dots),$$

$$\frac{\psi_L(k_1, k_2 \dots A_1, a_1 \dots A_{l-1}, a_{l-1}, A_{l+1}, a_{l+1})}{\sqrt{k_1 k_2 \dots a_1 t_1(A_1, a_1) \dots a_{l-1} t_{l-1}(A_{l-1}, a_{l-1}) a_{l+1} t_{l+1}(A_{l+1}, a_{l+1})}} = \\ = \chi_L[a_l, (k_1 + k_2 + \dots + A_1 + \dots + A_{l-1} + A_{l+1} + \dots)].$$

Но, кроме того, $k_1 + k_2 + \dots + k_n + A_1 + A_2 + \dots + A_N$ равно константе $(n+N)\kappa$, и в связи с этим все ψ должны быть равны как выражения одной и той же вероятности. Отсюда можно определить функции χ , и мы получаем

$$\chi_l(k_1 + k_2 + \dots + A_1 + A_2 + \dots) = h\sqrt{k_l}, \\ \chi_L[a, (k_1 + k_2 + \dots + A_1 + A_2 + \dots)] = ha_l t_l(A_l, a_l).$$

Для вероятности того, что k_1 лежит между k_1 и $k_1 + dk_1, \dots, A_1$ — между A_1 и $A_1 + dA_1, a_1$ — между a_1 и $a_1 + da_1, \dots$, получаем, таким образом, выражение

$$h \sqrt{k_1 k_2 \dots k_n} a_1 t_1(A_1, a_1) a_2 t_2(A_2, a_2) \dots A_N t_N(A_N, a_N) dk_1 dk_2 \dots \\ \dots dA_1 da_1 dA_2 da_2 \dots,$$

причем отсутствуют дифференциалы только тех величин, которые по принятому допущению определяются остальными. Разумеется, при этом всегда должно выполняться неравенство $k_1 + k_2 + \dots + A_1 + A_2 \dots \leq (n+N)\kappa$, и при заданном A_l значение a_l не может превышать определенного максимума, которому соответствует движение по кругу. Если вместо живых сил ввести скорости n точек, то для вероятности того, что они лежат между c_1 и $c_1 + dc_1, \dots$, а величины $A_1, a_1 \dots$ имеют то значение, что и раньше, найдем выражение

$$h' c_1^2 c_2^2 \dots c_n^2 a_1 t_1(A_1, a_1) a_2 t_2(A_2, a_2) \dots t_N(A_N, a_N) dc_1 dc_2 \dots dc_n dA_1 da_1 \dots da_N,$$

которое следует еще разделить на c_l , если было принято, что c_l определяется остальными. Если тем же способом, что и раньше, ввести вместо A и a скорость, направление скорости и расстояния N точек от их фиксированных центров, получится опять-таки, что вероятность того, что m_1 лежит в произвольно расположенном элементе пространства ds_1 , одновременно m_2 — в $ds_2, \dots, M_1$ — в dS_1, M_2 — в $dS_2, \dots$; что, далее, концы скоростей $c_1, c_2, \dots, C_1, C_2, \dots$ лежат в элементах пространства $d\sigma_1, d\sigma_2, \dots, d\Sigma_1, d\Sigma_2, \dots$, что конец последней скорости c_l или C_l лежит на элементе поверхности $d\omega$, если только это вообще возможно, пропорциональна выражению $ds_1 ds_2 \dots dS_1 dS_2 \dots d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\Sigma_1 d\Sigma_2 \dots d\omega$, разделенному на последнюю скорость c_l или C_l . Из этого следует, что для любого положения точки и любой величины ее скорости направления последней в пространстве равновероятны; далее, что для любого положения материальной точки по отношению к фиксированному центру распределение скоростей остается тем же, какое было найдено в задаче 8. Оно зависит только от живой силы, определяемой также и скоростями остальных точек, т. е. от суммы потенциалов всех N точек относительно их фиксированных центров. Следовательно, для всех положений материальных точек, а значит, и вообще средние живые силы всех точек равны.

III. ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ РАВНОВЕСИЯ ЖИВОЙ СИЛЫ

Пусть в пространстве дано n материальных точек с массами $m_1, m_2, \dots, m_n$. Действие каждой двух точек друг на друга — произвольная функция расстояния между ними. Пусть, кроме того, каждая из произвольно большого числа этих точек может притягиваться силами любого вида к произвольно большому числу произвольно расположенных неподвижных центров (точки бесконечной массы). Силы, действию которых подвергаются точки, подчинены, следовательно, тому единственному условию, что они являются функциями положения всех точек и имеют потенциальную функцию. Пусть в этой системе в целом сохраняется определенное количество живой силы. Спрашивается, какова вероятность того, что каждая материальная точка находится в заданном месте и при этом имеет определенную величину скорости. Отметим положение точки m_1 тремя прямоугольными координатами x_1, y_1, z_1 , точки m_2 — координатами x_2, y_2, z_2 и т. д.; назовем три компоненты скорости c_1 точки m_1 , параллельные трем координатным осям, u_1, v_1, w_1 , соответствующие компоненты для второй точки u_2, v_2, w_2 и т. д. Пусть в течение весьма длительного промежутка времени c_1 лежит в границах x_1 и $x_1 + dx_1$, y_1 — в границах y_1 и $y_1 + dy_1$, z_1 — в границах z_1 и $z_1 + dz_1$, т. е. m_1 лежит в элементе пространства $ds_1 = dx_1 dy_1 dz_1$; далее, одновременно с этим m_2 равным образом лежит в элементе пространства $ds_2 = dx_2 dy_2 dz_2$, ..., m_n — в $ds_n = dx_n dy_n dz_n$; кроме того, u_1 лежит в границах u_1 и $u_1 + du_1$, v_1 — в границах v_1 и $v_1 + dv_1$, w_1 в границах w_1 и $w_1 + dw_1$, и, следовательно, конец отрезка c_1 (если представить себе его отложенным по величине и направлению от начала координат) лежит в элементе пространства $d\sigma_1 = du_1 dv_1 dw_1$; равным образом, далее, конец c_2 лежит в элементе пространства $d\sigma_2 = du_2 dv_2 dw_2$, конец c_{n-1} — в элементе $d\sigma_{n-1} = du_{n-1} dv_{n-1} dw_{n-1}$, а конец определенного по величине c_n лежит на элементе поверхности $d\omega_n$. Обозначим время, в течение которого это имеет место, деленное на вышеуказанный большой промежуток времени, через

$$f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, u_1, v_1, w_1, \dots, u_{n-1}, v_{n-1}, w_{n-1}, u_n, v_n, w_n) \times \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_n du_1 \dots du_{n-1} dv_{n-1} dw_{n-1} d\omega_n$$

Чтобы выразить все переменные, находящиеся под знаком функции, т. е. считать w_n определенным остальными величинами, выразим $d\omega_n$ через du_n и dv_n . Тогда $du_n dv_n$ — проекция $d\omega_n$ на плоскость xy , и поэтому

$$d\omega_n = \frac{c_n}{w_n} du_n dv_n.$$

Через некоторое очень короткое время δt значения переменных должны быть следующими: $x' = x_1 + \delta x_1$, $y' = y_1 + \delta y_1$, ..., $u'_1 = u_1 + \delta u_1$, ... Новые границы переменных должны быть $dx'_1 dy'_1$, ..., du'_1 . Таким образом, имеем

$$\delta x_1 = u_1 \delta t, \quad \delta y_1 = v_1 \delta t, \quad \delta z_1 = w_1 \delta t, \quad \delta x_2 = u_2 \delta t \dots$$

Если, далее, $\chi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ представляет потенциал всей системы как по отношению к себе самой, так и по отношению к неподвижным центрам притяжения, то

$$m_1 \delta u_1 = \frac{d\chi}{dx_1} \delta t, \quad m_1 \delta v_1 = \frac{d\chi}{dy_1} \delta t, \quad m_1 \delta w_1 = \frac{d\chi}{dz_1} \delta t, \quad m_2 \delta u_2 = \frac{d\chi}{dx_2} \delta t \dots$$

Поэтому

$$\frac{d\delta x_1}{dx_1} = \frac{d\delta y_1}{dy_1} = \frac{d\delta z_1}{dz_1} = \frac{d\delta x_2}{dx_2} = \dots = \frac{d\delta x_n}{dx_n} = \frac{d\delta y_n}{dy_n} = 0.$$

Точно так же

$$\frac{d\delta u_1}{du_1} = \frac{d\delta v_1}{dv_1} = \frac{d\delta w_1}{dw_1} = \frac{d\delta u_2}{du_2} = \dots = \frac{d\delta u_n}{du_n} = \frac{d\delta v_n}{dv_n} = 0.$$

Поскольку w_n является функцией остальных переменных, не обращается в нуль только $d\delta z_n/dz_n$, а именно

$$\frac{m_n w_n^2}{2} = \chi - \frac{m_1 u_1^2}{2} - \frac{m_1 v_1^2}{2} - \frac{m_1 w_1^2}{2} - \frac{m_2 u_2^2}{2} - \dots - \frac{m_n u_n^2}{2} - \frac{m_n v_n^2}{2}.$$

Таким образом,

$$\frac{d\delta z_n}{dz_n} = \frac{dw_n}{dz_n} \delta t = \frac{1}{m_n w_n} \frac{d\chi}{dz_n} \delta t = \frac{\delta w_n}{w_n}.$$

Отсюда получается

$$\begin{aligned} dx'_1 dy'_1 dz'_1 dx'_2 \dots dx'_n dy'_n dz'_n du'_1 dv'_1 dw'_1 \dots du'_n dv'_n &= \\ &= \left(1 + \frac{d\delta x_1}{dx_1} + \frac{d\delta y_1}{dy_1} + \dots + \frac{d\delta v_n}{dv_n} \right) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots du_n dv_n = \\ &= \left(1 + \frac{\delta w_n}{w_n} \right) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots du_n dv_n. \end{aligned}$$

Поскольку мы выражаем $d\omega_n$ через du_n, dv_n , время, в течение которого x_1 лежит между x'_1 и $x'_1 + dx'_1$, y_1 — между y'_1 и $y'_1 + dy'_1$..., v_n — между v'_n и $v'_n + dv'_n$, согласно нашему допущению равно

$$\frac{c'_n}{w'_n} f(x'_1, y'_1, \dots, v'_n) dx'_1 dy'_1 \dots du'_n dv'_n.$$

Значения переменных попадают в границы, обозначенные индексами со штрихами, только в том случае, если в промежуток времени, предшествующий δt , они лежали в границах x_1 и $x_1 + dx_1$, y_1 и $y_1 + dy_1$..., v_n и $v_n + dv_n$, равно как и наоборот, всякий раз, когда имеет место последний случай, значения переменных по прошествии времени δt будут лежать между x'_1 и $x'_1 + dx'_1$, y'_1 и $y'_1 + dy'_1$..., v'_n и $v'_n + dv'_n$. Так как мы приняли величину δt постоянной, момент времени, в который значения переменных попадают в границы x_1 и $x_1 + dx_1$, y_1 и $y_1 + dy_1$..., v_n и $v_n + dv_n$,

должен столь же далеко отстоять от момента времени, в который они попадают в границы x_1' и $x_1' + dx_1'$, y_1' и $y_1' + dy_1'$... v_n' и $v_n' + dv_n'$, как момент, в который они все перестают лежать в первых границах, от момента времени, в который они перестают лежать в последних границах. Поэтому время, в течение которого они целиком лежат в первых границах, должно быть равно времени, в течение которого они лежат в последних границах. Следовательно,

$$\frac{c_n}{\omega_n} f(x_1, y_1, \dots, v_n) dx_1 dy_1 \dots dv_n = \frac{c_n'}{\omega_n'} f(x_1', y_1', \dots, v_n') dx_1' dy_1' \dots dv_n'$$

Если выразить здесь произведение дифференциалов dx_1' , dy_1' , ..., dv_n' и ω_n' через dx_1 , dy_1 , ..., dv_n и ω_n , то получим

$$c_n f(x_1, y_1, \dots, v_n) = c_n' f(x_1', y_1', \dots, v_n')$$

От значений переменных x_1' , y_1' , ..., v_1' можно перейти к значениям x_1'' , y_1'' , ..., v_n'' , имеющим место по прошествии времени $t + 2\delta t$, и т. д. В общем случае получаем

$$c_n^{(k)} f(x_1^{(k)}, y_1^{(k)}, \dots, v_n^{(k)}) = c_n f(x_1, y_1, \dots, v_n).$$

Так как переменные, стоящие под знаком функции, в общем случае не зависят друг от друга, из этого следует, что $c_n f(x_1, y_1, \dots, v_n)$ — константа. Стало быть, вероятность того, что точка m_1 лежит в элементе пространства δs_1 , точка m_2 — в элементе δs_2 и, кроме того, конец скорости c_1 первой точки лежит в элементе $d\sigma_1$, конец скорости c_2 второй точки — в элементе $d\sigma_2$ и конец скорости c_n последней точки — на элементе поверхности $d\sigma_n$, пропорциональна произведению

$$\frac{1}{c_n} ds_1 ds_2 \dots ds_n d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_{n-1} d\omega_n,$$

если только требуемое состояние вообще возможно. Для всех других состояний эта вероятность сразу же становится равной нулю. Из этого следует, во-первых, что для данного расположения точек и величин их скоростей любое направление скоростей в пространстве равновероятно, во-вторых, что для данного расположения точек распределение скоростей между ними точно то же, какое было найдено в задаче 7, если подставить в него $n\chi - \chi$ вместо $n\chi$, и зависит только от потенциала системы в данном состоянии, а в силу этого средняя живая сила всех точек для всех состояний вообще должна быть одинаковой, в-третьих, что вероятность того, что m_1 лежит в элементе ds_1 , m_2 — в элементе ds_2 , ..., m_n — в элементе ds_n , пропорциональна

$$(n\chi - \chi)^{\frac{3n-2}{2}} ds_1 ds_2 \dots ds_n,$$

и поэтому вероятность того, что, кроме того, k_l лежит между k_l и $k_l + dk_l$, пропорциональна

$$\sqrt{k_l (n\chi - \chi - k_l)^{3n-5}} dk_l ds_1 ds_2 \dots ds_n.$$

Величина $n\chi$ — полная работа, сохраняющаяся в системе. Следует к тому же заметить, что даже если исключить состояния системы, невозможные из-за действительного расположения точек, могут оказаться невозможными те состояния, для которых $\chi < n\chi$.

Как я уже указывал в моей статье о механическом значении второго начала, из первого положения следует в качестве частного случая, что средняя живая сила атомов газа равна средней живой силе поступательного движения одной молекулы. Это доказательство заполняет также один пробел, допущенный при решении всех прочих задач. А именно, оно показывает не только то, что для такого распределения скоростей имеет место равновесие живой силы, но также и то, что это равновесие в любом другом случае невозможно. Исключением из этого оказывается лишь случай, когда переменные $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, v_n$ не независимы друг от друга. Такой случай может возникнуть для всех систем точек с известными специальными значениями переменных, связанных друг с другом определенными соотношениями, которые сохраняются на протяжении всего движения, но немедленно самопроизвольно уничтожаются, как только подвергаются малейшему возмущению (неустойчивое равновесие живой силы). Это произошло бы, например, если бы все точки и фиксированные центры притяжения лежали первоначально на одной математической линии или плоскости. Устойчивое равновесие в этом случае возможно, только если система точек такова, что для всех возможных начальных значений переменные через определенный промежуток времени снова и снова возвращаются к начальным значениям, не принимая при этом всех значений, совместимых с принципом живой силы. Затем, вместо одного вида теплового равновесия всегда возможны бесконечно много других видов, и лишь в своей совокупности они подчиняются найденному выше закону. Это в действительности и происходит всякий раз, как только нарушается периодичность движения, например в результате того, что система точек движется в пространстве, со всех сторон замкнутом упругими стенками, или же в результате столкновения свободно несущегося атома с упругой стенкой¹.

¹ Этот последний абзац сомнителен. Не доказано, что, несмотря на отражения от упругих стенок, а также несмотря на воздействие такого атома, не остается других уравнений, кроме уравнения живой силы, и система не пройдет всех значений, совместимых с первым уравнением. Замечание при публикации этой статьи в *Boltzmann L. Wiss Abh.* (Примеч Д. Хазенорля)

О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ МНОГОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ГАЗА * [1]

Согласно механической теории теплоты любая молекула газа не испытывает заметного воздействия со стороны остальных молекул на протяжении весьма большого промежутка времени, и поэтому ее центр тяжести движется в пространстве прямолинейно и равномерно; лишь когда две молекулы случайно подходят друг к другу очень близко, они действуют друг на друга с определенными силами, и, таким образом, каждая из них оказывает переменное влияние на состояние движения другой. Поэтому разные молекулы газа будут проходить все возможные состояния движения, и, разумеется, в высшей степени важно знать вероятности разных состояний движения. Эти вероятности нужны, чтобы подсчитать среднюю живую силу, средний потенциал, среднюю длину свободного пробега и т. д. Стало быть, до тех пор, пока они неизвестны, можно самое большее лишь догадываться о приблизительных значениях этих величин, о точном же их определении нечего и думать. Максвелл (Phil Mag, march 1868) [2] определил вероятности разных состояний для случая, когда каждая молекула газа представляет собой материальную точку. В этом случае, если известны величина и направление скорости молекулы, ее состояние полностью определено, а поскольку все направления скорости в пространстве, очевидно, равновероятны, нужно лишь знать вероятности разных величин скорости. Максвелл нашел, что число тех молекул в единице объема, значения скорости которых лежат между c и $c + dc$, равно

$$4 \sqrt{h^3/\pi} N e^{-hc^2} c^2 dc,$$

если N обозначает число молекул в единице объема, а h — константа, определяемая температурой. Если мы воспользуемся этой формулой, то с ее помощью определим распределение скоростей молекул, т. е. определим, какому числу молекул соответствуют скорости между нулем и dc , какому — между dc и $2dc$, $2dc$ и $3dc$, $3dc$ и $4dc$ и т. д. до бесконечности.

Однако молекулы газов, встречающихся в природе, разумеется, не материальные точки. Мы, очевидно, приблизимся к истине, если будем рассматривать их как системы материальных точек (так называемых атомов), связанных друг с другом определенными силами. В таком случае состояние движения молекулы в некоторый момент времени определяется уже не единственной переменной, а зависит от многих переменных. Чтобы определить состояние молекулы в некоторый момент времени t , представим себе три взаимно перпендикулярных направления, раз

* Wien Ber., 1871, Bd 63, S 397—418. Пер. А. В. Ахутина.

и навсегда фиксированных в пространстве. Проведем через точку, в которой находится центр тяжести нашей молекулы в момент времени t , три оси прямоугольных координат, параллельных трем выбранным нами направлениям, и обозначим $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots, \xi_{r-1}, \eta_{r-1}, \zeta_{r-1}$ координаты составляющих молекулу материальных точек относительно этих осей в момент времени t . Пусть r — число материальных точек нашей молекулы, которые мы будем называть ее атомами. Координаты r -го атома определяются координатами $r-1$ остальных атомов, так как центр тяжести совпадает с началом координат. Пусть, далее, c_1 — скорость первого атома, u_1, v_1, w_1 — ее компоненты в направлениях осей координат. Обозначим те же самые величины для второго атома — c_2, u_2, v_2, w_2 ; c_3, u_3, v_3, w_3 — для третьего и т. д. Тогда состояние нашей молекулы в момент t определено, если для этого момента известны $6r-3$ значений. $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \xi_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_r$. Координаты центра тяжести нашей молекулы относительно фиксированных осей координат определяют не состояние молекулы, а только ее положение. Будем далее для краткости говорить, что молекула находится в определенном пространстве, если в этом пространстве находится центр ее тяжести, и допустим, что в любом месте газа на единицу объема приходится в среднем N молекул. В определенный момент времени t из этих N молекул лишь очень небольшая часть dN молекул будет отличаться тем, что для них координаты первого атома лежат между

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1, \quad \eta_1 \text{ и } \eta_1 + d\eta_1, \quad \zeta_1 \text{ и } \zeta_1 + d\zeta_1,$$

одновременно координаты второго атома — между

$$\xi_2 \text{ и } \xi_2 + d\xi_2, \quad \eta_2 \text{ и } \eta_2 + d\eta_2, \quad \zeta_2 \text{ и } \zeta_2 + d\zeta_2, \quad (\text{A})$$

координаты атома $r-1$ — между

$$\xi_{r-1} \text{ и } \xi_{r-1} + d\xi_{r-1}, \quad \eta_{r-1} \text{ и } \eta_{r-1} + d\eta_{r-1}, \quad \zeta_{r-1} \text{ и } \zeta_{r-1} + d\zeta_{r-1}.$$

Кроме того, компоненты скорости первого атома лежат между

$$u_1 \text{ и } u_1 + du_1, \quad v_1 \text{ и } v_1 + dv_1, \quad w_1 \text{ и } w_1 + dw_1,$$

второго атома — между

$$u_2 \text{ и } u_2 + du_2, \quad v_2 \text{ и } v_2 + dv_2, \quad w_2 \text{ и } w_2 + dw_2,$$

атома r — между

$$u_r \text{ и } u_r + du_r, \quad v_r \text{ и } v_r + dv_r, \quad w_r \text{ и } w_r + dw_r.$$

Краткости ради я обозначу их как молекулы, состояние которых лежит в пределах (A). Ясно прежде всего, что

$$dN = f(\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{r-1}, u_1, v_1, \dots, w_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \dots dw_r$$

Функцией f я обозначу ту функцию, которая определяет распределение состояний движения молекул газа в момент t . Вероятности разных состояний молекул были бы известны, если бы мы узнали, какое значение принимает эта функция для любого газа, на протяжении длитель-

ного времени сохранявшего постоянные температуру и плотность Максвелл нашел, что функция f для газа, состоящего из одноатомных молекул, принимает значение

$$4 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} N e^{-h^2 \cdot c^2 / 2kT}.$$

Определение этой функции для газа, состоящего из многоатомных молекул, кажется очень трудным делом, так как даже для комплекса из трех атомов мы не умеем интегрировать уравнения движения. Мы увидим тем не менее, что значение этой функции можно найти из одних только уравнений движения, не интегрируя их. Движение молекул на протяжении сколь угодно долгого времени не меняет этого значения, и оно поэтому представляет по меньшей мере возможный вид распределения молекулярных состояний. Впрочем, то обстоятельство, что значение функции f для газа может быть получено из одних только уравнений движения без их интегрирования, не столь уже неожиданно, как кажется на первый взгляд. Высокая степень упорядоченности, которую обнаруживают тепловые явления, позволяет предположить, что f должна обладать некоторыми общими свойствами, не зависящими от особой природы газа, и именно эти общие свойства довольно часто могут быть легко получены уже из общей формы уравнений движения, даже если в некоторых особых случаях их полное интегрирование представляет непреодолимые трудности.

Можно считать, что в начальный момент времени состояния движения распределены между молекулами совершенно произвольно, т. е. функция f имеет любое произвольно заданное значение. С течением времени состояние каждой молекулы будет постоянно изменяться как вследствие движения ее атомов на протяжении ее прямолинейного пробега, так и вследствие ее соударения с остальными молекулами. Поэтому будет изменяться в общем случае также и форма функции f , пока эта функция не примет наконец значения, которое более не будет изменяться в зависимости от движений атомов и соударений молекул, когда достигнуто такое распределение состояний, будем говорить, что молекулы находятся в тепловом равновесии. Поэтому речь прежде всего будет идти о том, чтобы найти такое значение функции f , которое не будет более изменяться в зависимости от соударений. С этой целью, а также чтобы рассмотреть самый общий случай, допустим, что мы имеем дело с газовой смесью. Пусть в единице объема находится N молекул одного из входящих в смесь газов (газ G). Тогда число dN молекул, состояние которых в определенный момент времени t лежит в пределах (Δ) , согласно сказанному ранее равно

$$dN = f(\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{r-1}, u_1, v_1, \dots, w_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \dots dw_r. \quad (1)$$

Функция f полностью определяет распределение состояний между молекулами газа G в момент времени t . Пусть теперь проходит некоторое время δt . В момент времени $t + \delta t$ распределение состояний в общем случае станет иным, а функция f получит другое значение, которое я

обозначу f_1 . Стало быть, в момент времени $t + \delta t$ число молекул в единице объема, состояние которых лежит в пределах (Λ) , равно

$$f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, w_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r. \quad (2)$$

I. ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Примем для начала, что за время δt ни одна из наших молекул не приходит в столкновение ни с какой другой молекулой. В таком случае между r атомами каждой молекулы действуют только внутренние силы. Поэтому можно написать уравнения движения, связывающие координаты и компоненты скорости этих r атомов, в следующей форме:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \kappa_1, \quad \frac{d\eta_1}{dt} = \kappa_2, \quad \frac{d\zeta_1}{dt} = \kappa_3, \quad \frac{d\zeta_2}{dt} = \kappa_4, \dots, \frac{d\zeta_{r-1}}{dt} = \kappa_{3r-3}, \quad (3)$$

$$\frac{du_1}{dt} = \lambda_1, \quad \frac{dv_1}{dt} = \lambda_2, \quad \frac{dw_1}{dt} = \lambda_3, \quad \frac{du_2}{dt} = \lambda_4, \dots, \frac{dw_r}{dt} = \lambda_{3r}.$$

Ясно, что производные координат $\xi_1, \eta_1, \dots$ по времени t суть функции только от компонентов скорости, следовательно, величины $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{3r-3}$ суть функции только от $u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_r$. Производные $u_1, v_1, \dots$ по времени равны, напротив, силам, поделенным на массы, а силы зависят только от относительного расположения всех атомов в молекуле, т. е. от величин $\xi_1, \eta_1, \dots, \zeta_{r-1}$. Величины $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3r}$ суть, следовательно, функции только от $\xi_1, \eta_1, \dots, \zeta_{r-1}$. Если значения $6r-3$ переменных $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ в момент времени t даны, можно подсчитать с помощью дифференциальных уравнений (3) значения этих переменных в момент времени $t + \delta t$. Обозначим эти последние $\xi'_1, \eta'_1, \dots, w'_r$. Для всех молекул, для которых значения определяющих состояние переменных $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ в момент времени t лежат в неких бесконечно близких пределах, эти переменные и в момент времени $t + \delta t$ будут также лежать в неких других бесконечно близких пределах. Предположим именно, что если в момент времени t их значения лежат в пределах (Λ) , то в момент времени $t + \delta t$ они должны лежать в пределах

$$\xi'_1 \text{ и } \xi'_1 + d\xi'_1, \eta'_1 \text{ и } \eta'_1 + d\eta'_1, \dots, w'_r \text{ и } w'_r + dw'_r. \quad (B)$$

При этом значения $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ могут быть выбраны совершенно произвольно, т. е. эти переменные могут считаться независимыми. Напротив, в силу уравнений движения (3), переменные $\xi'_1, \eta'_1, \dots, w'_r$ могут быть определены как функции от $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$.

Поэтому по известной формуле

$$d\xi'_1 d\eta'_1 \dots dw'_r = d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r \sum \pm \frac{\partial \xi'_1}{\partial \xi_1} \frac{\partial \eta'_1}{\partial \eta_1} \dots \frac{\partial w'_r}{\partial w_r}. \quad (4)$$

Если теперь возьмем бесконечно малое δt , то и $\xi'_1, \eta'_1, \dots, w'_r$ будут лишь бесконечно мало отличаться от $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$. Чтобы выразить это,

ПОЛОЖИМ

$$\xi_1' = \xi_1 + \delta\xi_1, \quad \eta_1' = \eta_1 + \delta\eta_1 \dots w_r' = w_r + \delta w_r,$$

причем бесконечно малые $\delta\xi_1, \delta\eta_1, \dots, \delta w_r$ опять-таки суть функции наших независимых переменных $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$. В таком случае

$$\frac{\partial \xi_1'}{\partial \xi_1} = 1 + \frac{\partial \delta\xi_1}{\partial \xi_1}, \quad \frac{\partial \eta_1'}{\partial \eta_1} = 1 + \frac{\partial \delta\eta_1}{\partial \eta_1}, \quad \frac{\partial w_r'}{\partial w_r} = 1 + \frac{\partial \delta w_r}{\partial w_r} \text{ и т. д.}$$

и

$$\sum \pm \frac{\partial \xi_1'}{\partial \xi_1} \frac{\partial \eta_1'}{\partial \eta_1} \dots \frac{\partial w_r'}{\partial w_r} = 1 + \frac{\partial \delta\xi_1}{\partial \xi_1} + \frac{\partial \delta\eta_1}{\partial \eta_1} + \dots \frac{\partial \delta w_r}{\partial w_r}. \quad (5)$$

В последней формуле опущены высшие степени $\delta\xi_1, \delta\eta_1, \dots, \delta w_r$, и, в самом деле, уже небольшое размышление показывает, что они не оказывают никакого влияния на окончательный результат. Из уравнений же движения (3) следует

$$\delta\xi_1 = \kappa_1 \delta t, \quad \delta\eta_1 = \kappa_2 \delta t \dots \delta w_r = \lambda_{3r} \delta t.$$

В частные производные $\partial \delta\xi_1 / \partial \xi_1, \partial \delta\eta_1 / \partial \eta_1 \dots$ величины $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ входят как независимые переменные, а δt является константой (ибо величине δt раз и навсегда дано постоянное значение, которое, разумеется, не зависит от $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$). Поскольку, кроме того, в $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{3r-2}$ не входят переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{r-1}$, а в $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3r}$ не входят переменные $u_1, v_1, \dots, w_r$, имеем

$$\frac{\partial \delta\xi_1}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \delta\eta_1}{\partial \eta_1} = \dots = \frac{\partial \delta w_r}{\partial w_r} = 0.$$

Поэтому согласно уравнению (5)

$$\sum \pm \frac{\partial \xi_1'}{\partial \xi_1} \frac{\partial \eta_1'}{\partial \eta_1} \dots \frac{\partial w_r'}{\partial w_r} = 1,$$

а согласно уравнению (4)

$$d\xi_1' d\eta_1' \dots dw_r' = d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r \quad (6)$$

Если в формулу (2) вместо $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ подставим $\xi_1', \eta_1', \dots, w_r'$, а вместо $d\xi_1, d\eta_1, \dots, dw_r$ подставим $d\xi_1', d\eta_1', \dots, dw_r'$, то получим число молекул в единице объема, состояние которых в момент времени $t + \delta t$ лежит в пределах (B). Это число, таким образом, равно

$$f_1(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r') d\xi_1' d\eta_1' \dots dw_r',$$

или, принимая во внимание уравнение (6),

$$f_1(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r') d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r. \quad (7)$$

Но мы знаем, далее, что в момент времени $t + \delta t$ в пределах (B) лежат состояния тех самых молекул, состояния которых в момент времени

t лежали в пределах (A). Следовательно, выражение (7) должно быть равно числу молекул, состояния которых в момент времени t лежали в пределах (A), т. е. по формуле (1) оно равно $\int f(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r$. Разделив на произведение всех дифференциалов, получим

$$f_1(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r') = f(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r). \quad (8)$$

Это уравнение определяет функцию f_1 , коль скоро нам дана функция f , иными словами, оно позволяет узнать распределение состояний в момент времени $t + \delta t$, коль скоро дано соответствующее распределение в момент времени t . Предположим, что при любом возможном задании значений независимых переменных $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ всегда имеет место уравнение

$$f(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) = f(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r'), \quad (9)$$

тогда вследствие уравнения (8) имело бы место

$$f_1(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r') = f(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r')$$

Если переменным $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ придавать все возможные значения, переменные $\xi_1', \eta_1', \dots, w_r'$ также принимают все возможные значения, а потому, стало быть, и функции f и f_1 были бы тождественны для всех комбинаций значений входящих в них переменных, иными словами, распределение состояний в момент времени $t + \delta t$ было бы тождественным распределению состояний в момент времени t . Если, таким образом, выполнено уравнение (9), то распределение состояний за время δt не изменяется от движений атомов в молекулах. В уравнении (9) переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ — независимые, их значения поэтому могут быть выбраны произвольно, а $\xi_1', \eta_1', \dots, w_r'$ суть значения, которые в силу уравнений движения (3) эти переменные приняли в момент времени $t + \delta t$, если в момент времени t они имели значения $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$. В силу уравнений (3) они, следовательно, являются функциями от $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$.

Теперь, если представить себе, что время исключено из интегралов уравнений движения (3), останутся только уравнения между переменными $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ и константами интегрирования, которые можно привести к форме

$$\varphi_1(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) = a_1, \quad \varphi_2(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) = a_2 \text{ и т. д.},$$

где $a_1, a_2, \dots$ суть константы интегрирования. Так как время не входит более в эти уравнения, то в силу уравнений движения (3) эти функции в течение всего времени остаются постоянными. Таким образом,

$$\varphi_1(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) = \varphi_1(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r').$$

$$\varphi_2(\xi_1, \eta_1, \dots, w_r) = \varphi_2(\xi_1', \eta_1', \dots, w_r') \text{ и т. д.}$$

Поэтому, если f является функцией от φ , уравнение (9) выполнено, так как ни одна из φ не изменяется за время δt . Следовательно, в согласии с тем, что мы доказали раньше, распределение состояний между молекулами вследствие движений атомов за время от момента t до момента $t + \delta t$ не меняется. Поскольку, стало быть, распределение в мо-

мент времени $t + \delta t$ не отличается от распределения в момент времени t , то же самое будет справедливо и для моментов $t + \delta t$ и $t + 2\delta t$ и на том же самом основании для моментов $t + 2\delta t$ и $t + 3\delta t$, следовательно, и вообще в течение всего времени¹

II. СОУДАРЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Обсудив движение атомов в молекулах, перейдем к рассмотрению соударений молекул. Предположим, что в некоторый момент времени

$$dN = f(\varphi_1, \varphi_2, \dots) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r \quad (10)$$

— число молекул газа G в единице объема, состояния которых лежат в пределах (A). Пусть и для остальных газов справедливы вполне аналогичные формулы. Мы знаем, что это распределение состояний, имеющее место в момент времени t , не будет изменяться от движений атомов в молекулах. Мы хотим теперь исследовать, при каких условиях оно не будет изменяться и от соударений молекул. Пусть одна из соударяющихся молекул принадлежит газу G . Координаты и компоненты скорости ее атомов пусть будут обозначаться, как и прежде. Координаты ее центра тяжести относительно фиксированных в пространстве координатных осей пусть будут x, y, z . Вторая из соударяющихся молекул в общем случае будет принадлежать другому газу (газу G^*), число молекул которого в единице объема можно обозначить N^* и каждая молекула которого содержит по r^* атомов. Поскольку распределение состояний между молекулами газа G^* в момент времени t должно быть совершенно аналогичным образом задано формулой (10), в указанный момент времени из этих N^* молекул некоторое число

$$dN^* = f^*(\varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots) d\xi_1^* d\eta_1^* \dots d\omega_{r^*}^* \quad (11)$$

таких, что для них значения величин $\xi_1^*, \eta_1^*, \dots, \omega_{r^*}^*$ лежат в пределах

$$\xi_1^* \text{ и } \xi_1^* + d\xi_1^*, \quad \eta_1^* \text{ и } \eta_1^* + d\eta_1^* \dots \omega_{r^*}^* \text{ и } \omega_{r^*}^* + d\omega_{r^*}^*. \quad (C)$$

При этом буквы $f^*, \varphi^*, \xi^*, \eta^*, \omega^*$ обозначают те же самые величины для молекул газа G^* , что и соответствующие буквы без звездочек — для мо-

¹ Легко также убедиться в том, что и наоборот если распределение состояний будет обладать свойством не изменяться от движений атомов в молекулах, функция f может содержать переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$ единственно потому, что они входят в функции φ , — причем под φ следует разуметь все те функции переменных $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$, которые приравниваются константам, удовлетворяющим уравнениям движения (3). Поскольку, однако, это обратное утверждение нам не понадобится, я прилагаю его доказательство лишь в виде примечания. Допущение, что функция f содержит переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$ не только потому, что они входят в функции φ , равносильно допущению, что функция f изменяет свое значение также и в том случае, когда все φ остаются константами, т. е. когда при изменении $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$ дифференциальные уравнения (3) удовлетворяются. При таком допущении поэтому уравнение (9) не выполнялось бы ни при какой комбинации значений $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$. А следовательно, в силу уравнения (8) функция f_1 была бы тождественной функции f не для всех комбинаций значений переменных, а стало быть, и распределение состояний не оставалось бы неизменным.

лекул газа G . Координаты центра тяжести второй из соударяющихся молекул относительно фиксированных осей обозначим x^*, y^*, z^* . Ясность формул значительно повысится, если мы применим, помимо прочего, еще одно унифицирующее обозначение. Положим $3r + 3r^* = s$ и введем величины p и q , определяемые следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} p_1 &= \xi_1, & p_2 &= \eta_1, & p_3 &= \zeta_1, & p_4 &= \xi_2 \dots p_{3r-3} = \zeta_{r-1}; \\ p_{3r-2} &= \xi_1^*, & p_{3r-1} &= \eta_1^* \dots p_{s-6} = \zeta_{r^*-1}^*; \\ p_{s-5} &= x^* - x, & p_{s-4} &= y^* - y, & p_{s-3} &= z^* - z; \\ q_1 &= u_1, & q_2 &= v_1, & q_3 &= \bar{w}_1, & q_4 &= u_2 \dots q_{3r} = w_r; \\ q_{3r+1} &= u_1^*, & q_{3r+2} &= v_1^* \dots q_s &= w_{r^*}^*. \end{aligned} \quad (12)$$

До тех пор, пока обе молекулы не сблизились ближе определенных границ, они не оказывали друг на друга никакого действия, и поэтому как $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$, так и $\xi_1^*, \eta_1^*, \dots, w_{r^*}^*$ определялись дифференциальными уравнениями типа уравнений (3). Лишь с того момента, когда они сходятся ближе определенных границ, между молекулами возникает взаимодействие. С этого момента, следовательно, силы, действующие на атомы первой молекулы, начинают зависеть также от расположения атомов второй молекулы и наоборот. Будем называть момент, в который возникает взаимодействие между молекулами, моментом начала соударения, а момент, в который это взаимодействие снова прекращается, концом соударения. При этом, естественно, не следует представлять себе это соударение как удар упругих тел. Таким образом, силы, которые действуют на каждый атом на протяжении соударения, являются функциями относительного расположения всех атомов обеих молекул, т. е. функциями всех величин, обозначенных p , ибо легко убедиться, что этими величинами определено относительное расположение всех атомов обеих молекул. Таким образом, на время соударения, вместо уравнений движения (3) появляются следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= \rho_1, & \frac{dp_2}{dt} &= \rho_2 \dots \frac{dp_{s-3}}{dt} = \rho_{s-3}; \\ \frac{dq_1}{dt} &= \sigma_1, & \frac{dq_2}{dt} &= \sigma_2 \dots \frac{dq_s}{dt} = \sigma_s. \end{aligned} \quad (13)$$

При этом производные координат суть функции только скоростей, т. е. ρ — функции только q ; дифференциалы же скоростей суть функции только координат, т. е. σ — функции только p . Прежде всего встает вопрос, каким образом охарактеризовать начало и конец соударения. Мы могли бы допустить, что начало взаимодействия, т. е. соударения, характеризуется тем, что центры тяжести обеих молекул сходятся ближе определенных границ. Ясно, однако, что такое допущение было бы недостаточно общим. Момент начала взаимодействия будет, очевидно, зависеть не только от расстояния между центрами тяжести, но также и от положения атомов по отношению к центру тяжести. В целях большей

общности предположим поэтому, что взаимодействие молекул начинается в тот момент, когда определенная функция относительного расположения атомов (т. е. функция от p) $F(p_1, p_2, \dots, p_{s-3})$ становится равной некоторой константе b . Очевидно, что это предположение включает в качестве частного случая любое вообще мыслимое условие начала соударения. В моменты, следующие за началом соударения, эта функция F станет больше (или меньше) b , и, наконец, поскольку молекулы не могут все время оставаться вместе, достигнет максимума, а потом начнет снова уменьшаться, пока не станет опять равной b . В тот момент, когда F стала равной b , взаимодействие молекул прекращается. Итак, уравнение $F=b$ должно всегда отличать состояния, в которых имеет место взаимодействие, от тех, в которых взаимодействия больше нет. Хотя в природе эта граница, несомненно, не бывает столь строгой, для расчета необходимо именно такое строгое разделение. Ведь всегда можно перейти к условиям природы, допуская, что взаимодействие сразу же после начала и непосредственно перед концом соударения чрезвычайно мало. Взаимодействие же до начала и после конца соударения столь ничтожно, что можно без ошибки считать их равными нулю.

Теперь первым делом встает вопрос, какое число соударений за определенное время в единице объема происходит таким образом, что все величины, определяющие состояние соударяющихся молекул, заключены при этом в некоторых пределах. Число молекул газа G в единице объема, состояния которых в момент времени t лежат в пределах (A), выражается величиной dN , определенной уравнением (10). Если мы проведем через центр тяжести одной из этих молекул три фиксированные оси, параллельные осям координат, то совокупность всех точек пространства, координаты которых относительно этих новых осей лежат между

$$p_{s-5} \text{ и } p_{s-5} + dp_{s-5}, \quad p_{s-4} \text{ и } p_{s-4} + dp_{s-4}, \quad p_{s-3} \text{ и } p_{s-3} + dp_{s-3}, \quad (D)$$

занимают параллелепипед с ребрами dp_{s-5} , dp_{s-4} , dp_{s-3} . Число молекул газа G^* , центры тяжести которых в момент времени t находятся в этом параллелепипеде и состояние которых одновременно лежит в пределах (C), равно

$$dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3} dN^* = f^*(\varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots) d\xi_1^* d\eta_1^* \dots d\omega_r^* dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3}.$$

Это выражение, умноженное на dN , дает число молекулярных пар в единице объема, которые в момент времени t удовлетворяют следующим условиям: 1) одна молекула принадлежит газу G , и ее состояние лежит в пределах (A); 2) другая молекула принадлежит газу G^* , и ее состояние лежит в пределах (C); 3) разница координат центров тяжести (p_{s-5} , p_{s-4} , p_{s-3}) лежит в пределах (D). (Мы считаем при этом, что молекулярная пара находится в некотором пространстве, если в этом пространстве находится центр тяжести молекулы газа G). Обозначим это число dm , тогда, стало быть,

$$dm = dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3} dN dN^* = f(\varphi_1, \varphi_2, \dots) f^*(\varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots) \times \\ \times d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r d\xi_1^* d\eta_1^* \dots d\omega_r^* dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3}.$$

Если мы воспользуемся в этой формуле обозначениями (12), получим

$$dm = f(q_1, q_2, \dots) f^*(q_1^*, q_2^*, \dots) dp_1, dp_2 \dots dp_{s-3} dq_1 dq_2 \dots dq_s.$$

Введем еще вместо одной из величин p , например вместо p_{s-3} , переменную $b = \Gamma(p_1, p_2, \dots, p_{s-3})$. Тогда имеем

$$dp_{s-3} = \frac{db}{\partial F / \partial p_{s-3}};$$

отсюда

$$dm = \frac{1}{\partial F / \partial p_{s-3}} f(q_1, q_2, \dots) f^*(q_1^*, q_2^*, \dots) dp_2 dp_3 \dots dp_{s-4} dq_1 dq_2 \dots dq_s db.$$

Таково число молекулярных пар в единице объема в момент времени t , для которых

$$p_1, p_2, \dots, p_{s-1}$$

лежат между

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1 \dots p_{s-4} \text{ и } p_{s-4} + dp_{s-4}; \quad (E)$$

а

$$q_1, q_2, \dots, q_s$$

лежат между

$$q_1 \text{ и } q_1 + dq_1 \dots q_s \text{ и } q_s + dq_s,$$

а $\Gamma(p_1, p_2, \dots, p_{s-3})$ лежит между $b - db$ и b . Если время, необходимое для того, чтобы F возросла от $b - db$ до b , обозначить dt , то dm есть соответственно число молекулярных пар в единице объема, которые за время dt соударяются таким образом, что в начале соударения p и q лежат в пределах (Г), а p_{s-3} определяется уравнением

$$F(p_1, p_2, \dots, p_{s-3}) = b, \quad (14)$$

характеризующим это начало. За время dt p_1 возрастает на $p_1 dt$, p_2 — на $p_2 dt$, поэтому F возрастает на

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p_1} p_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} p_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} p_{s-3} \right) dt$$

Прирост F должен быть равен db , стало быть, $db = \varepsilon dt$, причем

$$\varepsilon = \frac{\partial F}{\partial p_1} p_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} p_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} p_{s-3}.$$

Если подставить это значение в последнее выражение для dm и для краткости положить

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\partial F / \partial p_{s-3}}, \quad (15)$$

получим

$$dm = f(q_1, q_2, \dots) f^*(q_1^*, q_2^*, \dots) \omega dp_1 dp_2 \dots dp_{s-4} dq_1 dq_2 \dots dq_s dt \quad (16)$$

число соударений в единице объема за время dt , которые происходят

так, что в начале соударения выполняются условия (E). В момент соударения p_{s-1} определяется уравнением (14), в котором b — константа, характеризующая начало соударения. В момент конца соударения переменные p и q будут, вообще говоря, иметь совершенно другие значения. Обозначим эти другие значения соответствующими большими буквами. Если эти переменные в момент начала соударения лежат в пределах (E), то в момент окончания соударения они должны лежать в пределах (F)

$$P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \quad P_2 \text{ и } P_2 + dP_2 \dots P_{s-4} \text{ и } P_{s-4} + dP_{s-4}, \quad (F)$$

$$Q_1 \text{ и } Q_1 + dQ_1, \quad Q_2 \text{ и } Q_2 + dQ_2 \dots Q_s \text{ и } Q_s + dQ_s,$$

p_{s-1} опять-таки определяется уравнением (14). Из уравнений движения непосредственно ясно, что, если, наоборот, в начале соударения переменные лежат в пределах (F), то к концу его они будут лежать в пределах (E). Обозначим dM число соударений в единице объема за время dt , которые происходят таким образом, что в начале соударения переменные лежат в пределах (F). Тогда в результате соударений рассматриваемого рода значения переменных dm раз переводятся из $p_1, p_2, \dots, q_s$ в $P_1, P_2, \dots, Q_s$ и dM раз — из $P_1, P_2, \dots, Q_s$ в $p_1, p_2, \dots, q_s$. Если бы таким образом для всех молекулярных пар и всех комбинаций значений переменных существовало уравнение $dm = dM$, то распределение состояний между молекулами, допущенное нами в момент времени t , не изменялось бы от соударений. Посмотрим, какой должна быть функция f , чтобы для всех молекулярных пар было справедливо уравнение $dm = dM$. Число dM определяется формулой, совершенно аналогичной одному из уравнений (16). Только вместо p, q нужно в нем повсюду поставить P, Q . При этом ϕ должно перейти Φ , а ω — в Ω . Тогда

$$dM = f(\Phi_1, \Phi_2, \dots) f^*(\Phi_1^*, \Phi_2^*, \dots) \Omega dP_1 dP_2 \dots dP_{s-4} dQ_1 dQ_2 \dots dQ_s dt. \quad (17)$$

Так как значения p и q связаны с P и Q дифференциальным уравнением, проследим последовательно весь процесс соударения, переходя от одного дифференциального элемента времени к ближайшему. Начнем с того момента времени t , в который F была равна b и переменные лежали в пределах (E). По истечении очень малого времени δt функция F должна стать равной $b + \delta b$. В момент времени $t + \delta t$ величины $p_1, p_2 \dots$ должны лежать между p_1' и $p_1' + dp_1'$, p_2' и $p_2' + dp_2'$..., а q_1, q_2 должны лежать между q_1' и $q_1' + dq_1'$, q_2' и $q_2' + dq_2'$..., p_1', p_2' лишь немного отличаются от $p_1, p_2, \dots$. Примем поэтому

$$p_1' = p_1 + \delta p_1, \quad p_2' = p_2 + \delta p_2 \dots, \quad q_1' = q_1 + \delta q_1, \quad q_2' = q_2 + \delta q_2 \dots$$

Тогда в силу уравнения (13) и равенства $\delta t = \delta b / \epsilon$

$$\delta p_1 = \frac{\rho_1}{\epsilon} \delta b, \quad \delta p_2 = \frac{\rho_2}{\epsilon} \delta b \dots, \quad \delta q_1 = \frac{\sigma_1}{\epsilon} \delta b, \quad \delta q_2 = \frac{\sigma_2}{\epsilon} \delta b \dots \quad (18)$$

Произведение $dp_1' dp_2' \dots dp_{s-4}' dp_1' \dots dq_s'$, как и прежде, определяется функциональным детерминантом

$$dp_1' dp_2' \dots dp_{s-4}' dq_1' \dots dq_s' = \\ = dp_1 dp_2 \dots dp_{s-4} dq_1 \dots dq_s \sum \pm \frac{\partial' p_1'}{\partial p_1} \frac{\partial' p_2'}{\partial p_2} \dots \frac{\partial' q_s'}{\partial q_s}.$$

Здесь следует заметить, что значения наших переменных в момент начала соударения вплоть до p_{s-3} могут быть какими угодно, т. е. $p_1, p_2, \dots, p_{s-4}, q_1, q_2, \dots, q_s$ можно считать независимыми переменными. Лишь p_{s-3} нужно вследствие уравнения (14) считать функцией от $p_1, p_2, \dots, p_{s-4}$. Поэтому частные производные были отмечены знаком ∂' , чтобы показать, что при их составлении p_{s-3} следует считать функцией остальных p . Знак ∂ выражает частное дифференцирование, при котором следует считать независимой также и p_{s-3} . Пренебрегая бесконечно малыми высшего порядка, получим прежде всего

$$\sum \pm \frac{\partial' p_1'}{\partial p_1} \frac{\partial' p_2'}{\partial p_2} \dots \frac{\partial' q_s'}{\partial q_s} = 1 + \frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} + \frac{\partial' \delta p_2}{\partial p_2} + \dots + \frac{\partial' \delta p_{s-4}}{\partial p_{s-4}} + \\ + \frac{\partial' \delta q_1}{\partial q_1} + \dots + \frac{\partial' \delta q_s}{\partial q_s}.$$

Если δb считать простой константой, то из уравнения (18) получается

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} = \rho_1 \delta b \frac{\partial' (1/\varepsilon)}{\partial p_1} = \rho_1 \delta b \left[\frac{\partial (1/\varepsilon)}{\partial p_1} + \frac{\partial (1/\varepsilon)}{\partial p_{s-3}} \frac{\partial p_{s-3}}{\partial p_1} \right];$$

поскольку

$$\partial p_{s-3} / \partial p_1 = - \frac{\partial F / \partial p_1}{\partial F / \partial p_{s-3}},$$

следовательно,

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} = \frac{\rho_1 \delta b}{\varepsilon^2} \left[- \frac{\partial^2 F}{\partial p_1^2} \rho_1 - \frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_2} \rho_2 - \dots - \frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_{s-3}} \rho_{s-3} + \right. \\ \left. + \frac{\partial F / \partial p_1}{\partial F / \partial p_{s-3}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p_1 \partial p_{s-3}} \rho_1 + \frac{\partial^2 F}{\partial p_2 \partial p_{s-3}} \rho_2 + \dots + \frac{\partial^2 F}{\partial p_{s-3}^2} \rho_{s-3} \right) \right].$$

Точно так же получаем

$$\frac{\partial' \delta q_1}{\partial q_1} = \sigma_1 \delta b \frac{\partial' (1/\varepsilon)}{\partial q_1} = - \frac{\sigma_1 \delta b}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial q_1} + \frac{\partial F}{\partial p_2} \frac{\partial \rho_2}{\partial q_1} + \dots - \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} \frac{\partial \rho_{s-3}}{\partial q_1} \right).$$

Подобные же выражения получаются для частных производных других δp и δq . Суммируя эти выражения, после довольно длинного вычисления, которое, впрочем, не представляет ни малейшей трудности, получим

$$\frac{\partial' \delta p_1}{\partial p_1} + \frac{\partial' \delta p_2}{\partial p_2} + \dots + \frac{\partial' \delta q_s}{\partial q_s} = - \frac{\delta \omega}{\omega},$$

причем $\delta\omega$ представляет собой общий прирост величины ω :

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\partial F / \partial p_{s-3}} = \frac{1}{\partial F / \partial p_{s-3}} \left(\frac{\partial F}{\partial p_1} p_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} p_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-3}} p_{s-3} \right)$$

за время $\delta t = \delta b / \varepsilon$. Таким образом, если $\omega' = \omega + \delta\omega$ значение ω в момент времени $t + \delta t$, то

$$dp'_1 dp'_2 \dots dq_s = dp_1 dp_2 \dots dq_s \left(1 - \frac{\delta\omega}{\omega} \right) = dp_1 dp_2 \dots dq_s \frac{\omega}{\omega'}.$$

Если в тот момент времени, когда F имеет значение $b + 2\delta b$, переменные лежат в пределах

$$\begin{aligned} p''_1 \text{ и } p''_1 + dp''_1, \quad p''_2 \text{ и } p''_2 + dp''_2 \dots \\ q''_1 \text{ и } q''_1 + dq''_1, \quad q''_2 \text{ и } q''_2 + dq''_2, \dots \end{aligned}$$

а ω имеет значение ω'' , найдем таким же точно способом

$$\omega' dp''_1 dp''_2 \dots dq''_s = \omega' dp'_1 dp'_2 \dots dq'_s = \omega dp_1 dp_2 \dots dq_s.$$

Рассуждая и дальше таким же способом, достигнем, наконец, того момента, когда F снова становится равным b , когда, следовательно, соударение прекращается. В этот момент переменные лежат в пределах (F), а ω имеет значение Ω , в результате приходим к уравнению

$$\Omega dP_1 dP_2 \dots dQ_s = \omega dp_1 dp_2 \dots dq_s \quad (19)$$

Выраженное этим уравнением положение, которое, между прочим, можно было бы расширить еще более, примечательно высокой степенью общности. Чтобы при выводе этого уравнения не нужно было проходить места, где F имеет максимум, можно приближаться к этому месту с обеих сторон, не проходя весь процесс соударения от начала до конца. Учитывая уравнения (16), (17) и (19), можно свести соотношение $dm = dM$ к

$$f(\varphi_1, \varphi_2, \dots) f^*(\varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots) = f(\Phi_1, \Phi_2, \dots) f^*(\Phi_1^*, \Phi_2^*, \dots). \quad (20)$$

Допустим теперь, что действующие на атом силы образуют некую силовую функцию, т. е. функцию, отрицательная производная которой по координате x первого атома представляет собой силу, действующую на первый атом в направлении оси x и т. д. В таком случае, коль скоро первый атом не находится в соударении ни с каким другим атомом, сумма его совокупной живой силы и силовой функции является константой. Если, стало быть, мы обозначим эту сумму φ , то φ , равная константе a , является интегралом уравнений движения первой молекулы. Если мы поэтому приравняем f функции от φ и аналогичным образом изберем распределение состояний между молекулами остальных газов, то согласно тому, что мы доказали в первом разделе, распределение состояний не будет меняться от движения атомов в молекулах. Если обозначим теперь φ и φ^* сумму живой силы и силовой функции первой и второй из сталки-

вающихся молекул до соударения, а Φ и Φ^* — значения этих величин после соударения, то, каков бы ни был вид соударения, $\varphi + \varphi^* = \Phi + \Phi^*$. Полная живая сила и работа, содержащиеся в молекулах, не изменятся от соударения. Поэтому, если принять

$$f = Ae^{-h\Phi}$$

и соответственно

$$f^* = A^*e^{-h\Phi^*},$$

где A , A^* и h — константы, и допустить, что распределение состояний между молекулами остальных газов определяются аналогичными формулами, условия (20) будут выполнены для всех соударений. Следовательно, распределение состояний не изменится также и от соударений. Сразу же видно, что сделанные заключения справедливы также и в том случае, когда обе соударяющиеся молекулы принадлежат одному и тому же газу. Это лишь частный случай того, что мы только что рассмотрели. Таким образом, мы приходим к следующему результату.

Если в любой момент времени t число молекул газа G в единице объема, состояние которых лежит в пределах (A) , равно

$$dN = Ae^{-h\Phi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \dots d\omega_r, \quad (21)$$

а распределение состояний между молекулами остальных газов определяется аналогичной формулой, то это число не изменится ни от движения атомов в молекулах, ни от соударений молекул, оно остается, стало быть, неизменным в течение произвольного промежутка времени. При этом Φ — сумма силовой функции и полной живой силы молекул, константа, одинаковая для всех видов газа, а A — константа, различная для разных видов газа. Константа h может быть выбрана так, чтобы полная живая сила, содержащаяся в газе (а следовательно, также и температура), получила любое произвольно взятое конечное значение. Напротив, константа A определяет плотность и отношение компонент смеси газов. Если N — число молекул газа G в единице объема, то имеем

$$A = N \left(\int \dots \int e^{-h\Phi} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r \right)^{-1}, \quad (22)$$

поскольку dN , проинтегрированное по всем возможным значениям входящих в него переменных, должно дать значение N . Распределение состояний, представленное формулой (21), выполняет также все требования, которым должно удовлетворять действительное распределение состояний между молекулами газа, и если однажды установилось такое распределение между молекулами газа, оно более не переменится от соударений. Доказательство этого положения кажется мне вполне строгим и свободным от таких предпосылок, которые могли бы претендовать только на большую или меньшую вероятность, а не на математическую достоверность. Напротив, мне до сих пор не удалось доказать, что это распределение состояний является единственным, которое не изменяется от соударений. Однако то обстоятельство, что один и тот же газ при

постоянной температуре и постоянной плотности может быть в нескольких состояниях и что только от начальных условий зависит, в каком из состояний он окажется,— это обстоятельство а priori невероятно и не подтверждается никакими опытами.

Если добавить к значению dN , полученному с помощью формулы (21), еще один множитель типа формулы $e^{\pm ku}$, где u — компонента скорости центра тяжести в направлении оси x , то получим тепловое равновесие газа, текущего в направлении оси x .

Не нарушая теплового равновесия, можно было бы также добавить к dN в качестве сомножителя экспоненту, показатель которой представлял бы собой общую поверхностную скорость молекул относительно некоторой фиксированной поверхности, умноженную на некую константу. В таком случае газ вел бы себя по-разному в разных направлениях. Попробуем извлечь лишь важнейшие следствия из найденной формы распределения состояний. Обозначим χ силовую функцию сил, действующих между двумя атомами какой-нибудь молекулы, при условии, что она не находится в соударении ни с какой другой молекулой, обозначим массы атомов $m_1, m_2, \dots, m_r$ и их скорости $c_1, c_2, \dots, c_r$. Тогда

$$\varphi = \chi + \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \dots + \frac{m_r c_r^2}{2};$$

отсюда по формуле (21)

$$dN = A \exp \left[-h \left(\chi + \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \dots \right) \right] d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r. \quad (23)$$

Это выражение обнаруживает прежде всего тот важный факт, что вероятности разных состояний молекулы никак не зависят от природы остальных молекул, с которыми она сталкивается; вероятность эта зависит только от константы h , определяющей температуру, которая в состоянии теплового равновесия должна иметь одно и то же значение для всех взаимодействующих молекул. С помощью формулы (23) мы простой квадратурой можем сразу же найти среднее значение любой произвольной функции координат и компонентов скорости атомов нашей молекулы. Если, к примеру, X — такая функция, а $\bar{X}$ — ее среднее значение, то

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \int X dN, \quad (24)$$

причем интегрирование проводится по всем возможным значениям переменных, входящих в dN . Если X содержит только скорости, то χ целиком исключается, и интегрирование может быть сразу проведено. По каждой из переменных u, v, w оно ведется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Если же X содержит также и координаты, то χ , естественно, должна быть задана. Экспонента в выражении (23) не зависит от направления скоростей, из чего следует: при заданных положениях атомов и величинах их скоростей для каждого атома каждое направление скорости в

пространстве равновероятно. Проводя интегрирование, найдем выражение для средней живой силы какого-нибудь атома, например первого:

$$\frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{1}{N} \int \frac{m_1 c_1^2}{2} dN = \frac{3}{2h}.$$

Следовательно, средняя живая сила для всех атомов, входящих во взаимодействующие молекулы, одна и та же. Тепловое состояние, в котором находится большинство взаимодействующих атомов, мы называем состоянием равной температуры. При равной температуре, стало быть, средняя живая сила у каждого атома одна и та же, и ее можно считать мерой температуры. Из этого положения вытекает важное следствие. Если заданы относительное расположение и скорости всех атомов, то любое направление движения для каждого атома в пространстве равновероятно. А именно, если мы обозначим компоненты скорости центра тяжести молекулы относительно осей координат u , v , w без индекса, то

$$u = (m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots + m_r u_r) / (m_1 + m_2 + \dots + m_r);$$

v и w имеют соответствующие значения. Будем считать живой силой поступательного движения молекулы общую массу всей молекулы, умноженную на половину квадрата скорости ее центра тяжести, т. е. величину

$$(m_1 + m_2 + \dots + m_r) \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} = \\ = \frac{(m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots)^2 + (m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots)^2 + (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots)^2}{2(m_1 + m_2 + \dots)}.$$

Если мы хотим вычислить по формуле (24) среднее значение этой величины, следует учесть, что вследствие равновероятности всех направлений движения атома интеграл

$$\frac{1}{N} \int u_n u_q dN$$

равен нулю при условии, что p и q различны, в противном случае этот интеграл равен одной трети квадрата скорости соответствующего атома. Поэтому

$$\frac{1}{N} \int (m_1 + m_2 + \dots + m_r) \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} dN = \frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{m_2}{2} \overline{c_2^2} = \dots$$

Средняя живая сила поступательного движения молекулы равна, стало быть, средней живой силе любого атома. Важное следствие этого положения находит подтверждение в опыте. А именно, поскольку произведение живой силы поступательного движения на число молекул в единице объема определяет давление, а средняя живая сила атома определяет температуру, из этого следует, что при одинаковых для всего газа давлении и температуре в единице объема должно быть одинаковое количество молекул. Другое следствие, напротив, стоит в противоречии с

опытом. А именно, согласно нашему положению отношение удельной теплоты при постоянном давлении к удельной теплоте при постоянном объеме для двухатомного газа должно было бы быть 1,33, тогда как для атмосферного воздуха это отношение равно 1,41, а из этого следует, как впервые показал Клаузиус, что для воздуха, отвлекаясь от внутренней работы, полная средняя живая сила молекулы в 1,63 раза больше средней живой силы поступательного движения. Поэтому, если молекула состоит из двух атомов и живая сила распределена между ними поровну, средняя живая сила каждого атома составляет только 0,81 средней живой силы поступательного движения. Мне не представляется вероятным, чтобы между двухатомными молекулами газа возможно было какое-нибудь другое тепловое равновесие, помимо того, которое мы здесь рассчитали, и чтобы по какой-либо причине молекулы воздуха находились в другом тепловом равновесии. Объяснение такого несоответствия следовало бы скорее искать в том, что молекулы газа движутся не в пустом пространстве, а в некой сопротивляющейся среде (в эфире), которой они и отдавали бы свою живую силу (посредством теплового излучения), если бы эта среда не находилась в столь же интенсивном тепловом движении. Но даже если и должно было обнаружиться, что молекулы газа ведут себя не совсем так, как атомные комплексы, поступательно движущиеся в пустом пространстве, мне все же представляется, что всякий прогресс в преодолении математических трудностей, связанных с расчетом поведения таких атомных комплексов, в высшей степени важен для исследования истинных свойств газовых молекул.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ВТОРОГО НАЧАЛА МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРЕМ О РАВНОВЕСИИ ЖИВОЙ СИЛЫ * [1]

Пусть дано некоторое произвольное тело (K), которое состоит из r материальных точек (атомов). Обозначим прямоугольные координаты его атомов через $x_1, y_1, \dots, z_r$, их скорости — через $c_1, c_2, \dots, c_r$, а компоненты скорости по трем координатным осям — через $u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_r$. Наконец, пусть χ будет силовая функция, т. е. такая функция от $x_1, y_1, \dots, z_r$, производная которой по координатам какого-либо одного из атомов, взятая со знаком минус, дает выражение для силы, действующей на этот атом в направлении соответствующей координатной оси. Допустим, что внешние условия (температура и внешние силы), при которых находится тело, остаются неизменными в течение очень долгого

* Wien. Ber., 1871, Bd 63, S 711—732. Пер. И. С. Алексеева

времени T , так что можно обозначить через τ ту часть T , в течение которой $x_1, y_1, \dots, z_r, u_1, v_1, \dots, w_r$ одновременно заключены между границами

$$x_1 \text{ и } x_1 + dx_1, \quad y_1 \text{ и } y_1 + dy_1 \dots w_r \text{ и } w_r + dw_r. \quad (A)$$

Далее, я обозначу отношение τ/T как время, в течение которого состояния тела *в среднем* заключены между границами (A). В одной из своих прежних статей я нашел, при условии принятия некоторой гипотезы, что для тела, находящегося в соприкосновении с бесконечно многими молекулами газа, это отношение имеет значение

$$dt = \frac{e^{-h\Phi} dx_1 dy_1 \dots dz_r du_1 dv_1 \dots dw_r}{\int \int \dots e^{-h\Phi} dx_1 dy_1 \dots dw_r}, \quad (1)$$

причем

$$\Phi = \chi + \sum \frac{mc^2}{2}.$$

Эта формула отличается от последней формулы [2] упомянутой выше статьи только тем, что здесь явным образом выражена также равная вероятность всех направлений скоростей, а также надлежащим определенном постоянной λ'' . Но это выражение мы можем получить, не прибегая ни к каким гипотезам, с помощью заключений, совершенно аналогичных тем, которые были сделаны в моей статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа». Пусть какая-либо из молекул газа, окружающих тело, состоит из ρ атомов. Координаты центра тяжести этой молекулы будут обозначаться через x, y, z , координаты ее атомов относительно трех фиксированных координатных осей, параллельных осям, проведенным через центр тяжести, — $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_\rho$, а компоненты скоростей атомов, параллельные фиксированным координатным осям, — через $\alpha_1, \beta_1, \dots, \gamma_\rho$. Полную живую силу, содержащуюся в молекуле газа, мы будем обозначать через φ^* . Наконец, пусть вид газа, к которому принадлежит эта молекула, содержит N молекул в единице объема. В работе «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа» я нашел, что тогда число тех молекул этого вида в единице объема, для которых одновременно $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{\rho-1}, \alpha_1, \beta_1, \dots, \gamma_\rho$ лежат между границами

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1, \quad \eta_1 \text{ и } \eta_1 + d\eta_1 \dots \gamma_\rho \text{ и } \gamma_\rho + d\gamma_\rho, \quad (B),$$

равно

$$dN = ae^{-h\Phi^*} d\xi_1 d\eta_1 \dots d\gamma_\rho,$$

где a и h — постоянные. Начало взаимодействия какой-либо одной из этих молекул с телом (K), т. е. начало соударения с ним, снова должно будет характеризоваться тем, что некоторая определенная функция относительных положений всех атомов тела K и соударяющейся с ним молекулы $\Gamma(x_1, y_1, \dots, z_r, x, y, z, \xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{\rho-1})$ равна некоторой постоянной b . То же уравнение должно описывать и конец соударения. Обозна-

чим через $Tgdx_1dy_1 \dots d\omega_r$ пока еще неизвестное время τ из очень большого промежутка времени T , в течение которого состояние тела K лежит между границами (A), следовательно, $gdx_1dy_1 \dots d\omega_r$ представляет собой время, в течение которого состояние тела в среднем лежит между границами (A). При этом g является функцией от $x_1, y_1, \dots, z_r, u_1, v_1, \dots$.

ω_r . Состояние обоих соударяющихся тел в момент начала соударения будет полностью определенным, если мы знаем значения $6r+6\rho-1$ величин $x_1, y_1, \dots, z_r, u_1, v_1, \dots, \omega_r, \xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{\rho-1}, \alpha_1, \beta_1, \dots, \gamma_{\rho}$, x, y в этот момент; z определяется с помощью уравнения $F=b$, справедливого для начала соударения. Проводя совершенно такое же рассмотрение, которое я провел в статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа», легко убедиться в том, что число соударений (обозначенных через (C)), которые в течение времени T совершаются таким образом, что в момент их начала переменные, относящиеся к телу K , лежат между границами (A); переменные, относящиеся к молекуле, лежат между границами (B), и в то же время x лежит между x и $x+dx$, а y — между y и $y+dy$, равно

$$dm = \tau dN \omega dx dy = T g a e^{-h\Phi} \omega dx_1 dy_1 \dots d\omega_r d\xi_1 \dots d\gamma_{\rho} dx dy, \quad (2)$$

причем

$$\omega = \frac{1}{\partial F / \partial z} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dt} + \frac{\partial F}{\partial y_1} \frac{dy_1}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial z_1} \frac{dz_1}{dt} \right).$$

Переменные, определяющие состояние обоих соударяющихся тел, будут лежать в момент окончания соударения между границами

$$\begin{aligned} X_1 \text{ и } X_1 + dX_1, \quad Y_1 \text{ и } Y_1 + dY_1, \quad W_r \text{ и } W_r + dW_r, \\ \Xi_1 \text{ и } \Xi_1 + d\Xi_1, \quad H_1 \text{ и } H_1 + dH_1, \quad Y \text{ и } Y + dY, \end{aligned} \quad (D)$$

если в момент начала соударения они лежали между границами (C). Далее, точно так же, как и в вышеупомянутой моей статье, сразу же получается уравнение

$$\omega D = \Omega, \quad (3)$$

где D представляет собой функциональный определитель

$$\sum \pm \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \frac{\partial y_1}{\partial Y_1} \dots \frac{\partial \omega_r}{\partial W_r} \frac{\partial \xi_1}{\partial \Xi_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial H_1} \dots \frac{\partial y}{\partial Y}.$$

Через $\Omega, G, \Phi, \dots$ мы будем обозначать выражения, в которые переходят $\omega, g, \varphi, \dots$, если в них вместо $x_1, y_1, \dots$ подставить $X_1, Y_1, \dots$. Число соударений, которые осуществляются в течение времени T так, что переменные в начале лежат между границами (D), равно

$$dM = T G a e^{-h\Phi} \Omega dX_1 dY_1 \dots dW_r d\Xi_1 \dots dY. \quad (4)$$

При этом можно выразить $X_1, Y_1, \dots$ как функции от $x_1, y_1, \dots$, но можно сделать и наоборот, представив $x_1, y_1, \dots$ как функции от $X_1, Y_1, \dots$.

Если сделать последнее в формуле (2), то получим

$$dm = T g a e^{-h\Phi^*} \omega D dX_1 dY_1 \dots dW_r dE_1 \dots dY. \quad (5)$$

Это есть число соударений, которые происходят в течение времени T таким образом, что в моменты их окончания переменные лежат между границами (D). При этом можно также в g , ω и Φ^* переменные $x_1, y_1, \dots$ выразить как функции от $X_1, Y_1, \dots$. Интегрируя dm по всем величинам, которые характеризуют состояние молекулы газа, т. е. по всем значениям $E_1, H_1, \dots, Z_{p-1}, X, Y$, которые способны принимать эти величины, мы получим число всех тех соударений, которые происходят в течение времени T таким образом, что в момент их окончания переменные, определяющие состояние тела, лежат между границами

$$X_1 \text{ и } X_1 + dX_1, \quad Y_1 \text{ и } Y_1 + dY_1 \dots W_r \text{ и } W_r + dW_r, \quad (E)$$

в то время как на переменные, определяющие состояние молекулы, не накладывается никакого ограничения. Это число будет обозначаться через $\int dm$ (где интегрирование осуществляется только по переменным, определяющим состояние молекулы газа).

Теперь рассмотрим один специальный, правда, не осуществляющийся в природе, но все же мыслимый случай, который очень сильно облегчит нам расчет общего случая. А именно, мы предположим, что соударения происходят столь часто, что как только заканчивается одно соударение, сразу же мгновенно начинается другое, но, тем не менее, тело никогда не оказывается соударяющимся сразу с двумя молекулами, так что если переменные, определяющие состояние этого тела, к концу одного соударения лежат между границами (E), то они выходят из этих границ всегда только благодаря некоторому новому соударению, но никогда (или, в крайнем случае, лишь чрезвычайно редко) благодаря движению атомов тела без соударения. Поскольку в то время, когда происходит соударение тела с некоторой молекулой, не совершается других соударений, то мы совершенно исключим это время из времени T и будем понимать под T только совокупность всех тех моментов времени, в течение которых тело не находится в состоянии соударения ни с одной из молекул. При таком предположении число соударений, которые происходят так, что переменные в конце соударения лежат между границами (E), должно быть равно числу соударений, которые происходят так, что переменные в начале соударения лежат между этими же границами. Так как первое из этих чисел относится к тому, как часто переменные попадают внутрь промежутка между этими границами, а последнее — как часто они выходят из него, то согласно сделанному предположению можно пренебречь числом вхождений и выхождений вследствие движения атомов тела без соударения тела с молекулами газа. Первое число есть $\int dm$; второе получается посредством интегрирования выражения, заданного уравнением (4), по всем значениям переменных, определяющих состояние молекулы газа. Мы будем обозначать его

через $\int dM$. Ясно также, что это представляет собой единственное условие для определения функции g . В том, что это условие $\int dm = \int dM$ в самом деле выполняется, если положить

$$g = Ae^{-h\varphi},$$

можно убедиться следующим образом. Подставляя в уравнение $\int dm = \int dM$ это значение для g и, кроме того, еще значения (4) и (5) для dM и dm и сокращая на $TaAdX_1dY_1 \dots dW_r$, получим

$$\iint \dots e^{-h(\varphi + \varphi^*)} \Omega d\Xi_1 dH_1 \dots dY = \iint \dots e^{-h(\Phi + \Phi^*)} \Omega d\Xi_1 dH_1 \dots dY,$$

или вследствие уравнения (3)

$$\iint \dots e^{-h(\varphi + \varphi^*)} \Omega d\Xi_1 dH_1 \dots dY = \iint \dots e^{-h(\Phi + \Phi^*)} \Omega d\Xi_1 dH_1 \dots dY. \quad (6)$$

Здесь φ и φ^* представляют собой полную работу и живую силу, содержащиеся в теле и молекуле перед соударением, а Φ и Φ^* — значения их после соударения. (В φ и φ^* величины $x_1, y_1, \dots$ можно выразить как функции от $X_1, Y_1, \dots$; тогда Φ и Φ^* получаются из φ и φ^* путем простой замены $x_1, y_1, \dots$ на $X_1, Y_1, \dots$). Теперь, поскольку содержащиеся в теле и молекуле живая сила и работа не изменяются вследствие соударения, то в общем случае $\varphi + \varphi^* = \Phi + \Phi^*$, и, следовательно, оба интеграла формулы (6) оказываются также равными, так как функции, стоящие под знаком интеграла, равны для всех значений переменных, по которым производится интегрирование. Следовательно, выражение, принятое для g , действительно удовлетворяет условию $\int dm = \int dM$, а значит, также и время, в течение которого состояние тела лежит между границами (A), задано формулой (1), потому что в этой формуле g действительно имеет то самое значение. (При этом только надо надлежащим образом определить постоянную A). Но я уже показал [3] в статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами», что распределение состояний, заданное формулой (1), также не изменяется из-за движения атомов тела без соударений, следовательно, вероятность различных состояний тела будет задаваться с помощью формулы (1) и в том случае, если не будет выполняться сделанное предположение о том, что соударения осуществляются так часто, что движение атомов без соударений не оказывает влияния на распределение состояний. Формула (1) остается все еще справедливой даже тогда, когда соударения происходят так редко, что одновременными соударениями многих молекул, которые мы раньше совершенно исключили из рассмотрения, оказывается возможным пренебречь. Впрочем, соответствующий, хотя и несколько усложненный расчет показывает, что эти одновременные соударения, как бы часто они ни происходили, не изменяют распределения состояний, которое определяет формула (1). Для тел, которые в природе находятся

в соприкосновении с газами, конечно, такие одновременные соударения несомненно имеют место; однако, поскольку части тела, с которыми соударяются различные молекулы газа, заметным образом не взаимодействуют между собой, то, во всяком случае, дело обстоит точно так же, как будто тело всегда испытывает столкновение только с одной молекулой газа. Имея это в виду, мы предположим, что распределение состояний в некотором нагретом теле будет тем же самым также и в том случае, если оно вообще не находится в соприкосновении с газом; при этом предположении формула (1) оказывается справедливой для любого нагретого тела, и я теперь хочу показать, что из этой формулы можно легко получить аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты

Уравнение (1) может быть использовано для определения среднего значения какой-либо величины X . Оно равно

$$\bar{X} = \int X dt, \quad (7)$$

причем интегрирование производят по всем значениям тех переменных, дифференциалы которых входят в dt . Если таким способом разыскивать среднюю живую силу какого-либо атома, то интеграл, содержащий χ , совершенно выпадает, так что для нее получается выражение

$$\frac{m}{2} \bar{c^2} = \int \frac{mc^2}{2} dt = \frac{3}{2h}. \quad (8)$$

Таким образом, это выражение оказывается одинаковым для всех атомов и обратно пропорциональным постоянной h ; следовательно, мы можем рассматривать среднюю живую силу одного атома или величину, обратную постоянной h , как меру температуры. В любом случае температура является некоторой функцией средней живой силы одного атома. Мы видели, что если выбрать в качестве термометрического вещества идеальный газ и отсчитывать температуру от абсолютного нуля, то температура должна быть пропорциональна средней живой силе одного атома, и, принимая коэффициент пропорциональности за единицу, мы будем считать среднюю живую силу одного атома просто равной температуре T . Поскольку средняя живая сила одинакова для всех атомов, а всего в наличии имеется r атомов, то средняя живая сила всех атомов будет равна

$$\sum \frac{mc^2}{2} = \frac{3r}{2h}. \quad (9)$$

Интегрируя (1) по всем возможным значениям $u_1, v_1, \dots, w_r$, т. е. по всем этим величинам от $-\infty$ до $+\infty$, мы получим время dt' , в течение которого координаты атомов в среднем лежат между

$$x_1 \text{ и } x_1 + dx_1, \quad y_1 \text{ и } y_1 + dy_1 \dots z_r \text{ и } z_r + dz_r,$$

не накладывая никаких ограничений на величину и направление их скоростей. Если аналогичные интегрирования произвести также и в знаме-

пателе, где на них до сих пор лишь указывалось, то получим

$$dt' = \frac{e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_r}{\int \int \dots e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_r} \quad (10)$$

Если величина χ , среднее значение которой должно быть определено, содержит только координаты, то, выполняя в формуле (7) интегрирования по скоростям, получим

$$\bar{\chi} = \int \chi dt'.$$

Таким образом, среднее значение силовой функции будет равно

$$\bar{\chi} = \int \chi dt' = \frac{\int \int \dots \chi e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_r}{\int \int \dots e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_r} \quad (11)$$

Теперь мы приступим к доказательству того, что дифференциал сообщенной теплоты δQ , разделенный на среднюю живую силу

$$T = \frac{m}{2} \bar{c}^2$$

одного атома, всегда является полным дифференциалом, и одновременно определим аналитически величину, дифференциалом которой она является. Я уже ранее определил величину, дифференциалом которой является $\delta Q/T$, при условии, что все атомы движутся по замкнутым траекториям, в статье, представленной в Академию в 1866 г. [имеется в виду статья «О механическом смысле второго начала теории теплоты»]. Если, однако, траектории атомов тела не являются замкнутыми, то, поскольку вероятность различных положений атомов остается неопределенной, можно найти такой специальный случай, в котором $\delta Q/T$ не является полным дифференциалом. Таким образом, перенос доказательства на этот случай в точном смысле возможен только с помощью рассмотрения указанной вероятности. Силовая функция χ еще не полностью определена, даже если заданы все силы, действующие на все точки во всех их положениях, к ней можно еще прибавить произвольную постоянную. Однако, поскольку природа функции χ от этого не изменяется, эта константа, конечно, не играет никакой роли, если какое-либо одно значение χ сравнивается с другим, этой константе всегда можно придать одно и то же значение. По-другому обстоит дело, если, как мы впоследствии будем предполагать, при переходе тела из старого состояния в новое силы будут выражаться другими функциями от координат, т. е. если функция χ изменяет свою форму. В этом случае изменение константы нельзя вовсе отделить от изменения функции χ . Тем не менее можно определить разность двух значений χ для двух различных положений старого, а также для двух различных положений нового состояния. Однако если одно положение относится к старому, а другое — к новому состоянию, то к раз-

ности соответствующих значений χ прибавляется еще некоторая совершенно неопределенная постоянная. Чтобы избежать зависимости от этой постоянной так, что можно было бы всегда связывать с χ некоторое вполне определенное понятие, мы будем всегда мыслить эту постоянную определенной таким образом, чтобы χ обращалось в нуль для некоторого определенного (одного и того же для всех состояний) положения всех атомов. Это положение может быть выбрано произвольно. Для существующих в природе сил работа, требуемая для того, чтобы рассеять атомы в бесконечность, является конечной. Поэтому целесообразно выбрать указанную постоянную так, чтобы χ обращалось в нуль, если все атомы находятся на бесконечном удалении друг от друга. Тогда χ является полностью определенной величиной. $\chi(x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_r)$ представляет собой работу, которая должна быть затрачена для того, чтобы привести атомы, ранее бесконечно далеко отстоявшие друг от друга, в такое расположение, при котором координаты первого атома равны x_1, y_1, z_1 , координаты второго — x_2, y_2, z_2 и т. д. Далее я буду называть полной энергией тела в какой-либо момент времени t полную работу, затрата которой была бы необходимой, чтобы тело, все атомы которого сначала покоились на бесконечном удалении друг от друга, перевести в состояние, которое оно имеет как раз в момент времени t . Эта затрата работы носит двоякий характер. 1) работа, которая необходима, чтобы придать каждому атому такую скорость, которой он обладает в момент времени t , равна

$$\sum_i \frac{mc^2}{2};$$

2) работа, которая необходима, чтобы привести атомы в такое относительное расположение, которое они занимают в момент времени t . Последняя работа согласно только что предположенному равна χ ; полная энергия тела в момент времени t , следовательно, равна

$$E = \sum_i \frac{mc^2}{2} - \chi.$$

Если тело не находится в соприкосновении ни с каким другим телом, то его энергия остается постоянной. Мы предположим, что тело соприкасается с другим телом своей поверхностью, тогда эта энергия беспрестанно испытывает определенные колебания. Однако если тело состоит из очень большого количества атомов, которые находятся в близких друг к другу состояниях, каждое из которых в отдельности атом пробегает с течением времени, то всегда, когда некоторый атом приобретает живую силу, другой атом ее теряет, так что значение E в некоторый произвольный момент времени не отличается от среднего значения $\bar{E}$ в течение очень большого промежутка времени. Следовательно, мы можем положить

$$E =: \bar{E} = \sum_i \overline{\frac{mc^2}{2}} + \bar{\chi}. \quad (12)$$

Пусть теперь изменение состояния тела прежде всего будет обусловлено тем, что ему сообщается бесконечно малое количество тепла без изменения природы сил, действующих на его атомы, т. е. без изменения формы функции χ . Ясно, что в таком случае полное количество работы, сообщенной телу, и, следовательно, полная сообщенная теплота δQ равны приросту энергии тела. Обозначая этот прирост через δE , получим, следовательно, с учетом уравнения (12), что

$$\delta Q = \delta E = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \delta \bar{\chi}. \quad (13)$$

Поскольку изменению подвержена лишь энергия тела, мы будем иметь только одну-единственную независимую переменную, следовательно, нельзя сказать, является ли это выражение полным дифференциалом. Чтобы получить большее количество независимых переменных, мы должны будем также предположить изменение природы функции χ . Здесь мы начнем рассмотрение одного специального случая. А именно, в случаях, которые рассматриваются в теории теплоты, закон действия сил, действующих на атомы, никогда не меняется. Изменяется же вторая независимая переменная, которая, кроме энергии, определяет состояние тела, выражая то, что при повышении температуры тела жесткая оболочка, окружающая его, которая повсюду оказывает на тело некоторое определенное давление, либо отодвинется, либо нет. Таким образом, кроме молекулярных сил, а также, возможно, сил, действующих на тело извне (например, сил тяжести), на все те атомы, которые находятся вблизи некоторого элемента поверхности тела, действует сила давления, исходящая от этого элемента поверхности, и этот элемент поверхности несколько отодвигается при изменении состояния. Работа, которая совершается при этом, равна давлению, умноженному на проекцию пути в направлении нормали к элементу поверхности. Мы будем искать, как наиболее общим способом аналитически выразить это обстоятельство. На все атомы должны действовать силы с некоторой определенной силовой функцией χ_0 . Но, кроме этого, силы должны обладать еще следующей особенностью. Для каждого атома должна существовать некоторая определенная, полностью фиксированная плоскость (плоскость I). Расстояние атома от этой плоскости назовем n . Пусть параллельно первой на расстоянии ν от нее находится вторая плоскость (плоскость II). Величины n и ν должны считаться противоположно направленными. Пусть теперь сила, которая действует на атом помимо сил с силовой функцией χ_0 , будет перпендикулярна обеим плоскостям и представляет собой просто некоторую функцию расстояния $n + \nu$ атома от плоскости II.

Тогда полная силовая функция имеет значение

$$\chi_0 + \sum f(n + \nu),$$

причем символ $\sum$ обозначает суммирование по всем атомам, и следует заметить, что и положение фиксированной плоскости, и природа функ-

ции f для каждого атома могут быть различны. Функция f для атомов, находящихся между этими плоскостями, принимает нулевое значение. Тогда при изменении состояния тела прежде всего должна будет изменяться энергия на некоторую определенную величину $\delta\bar{E}$. Однако, кроме этого, величины v для каждого атома должны увеличиться на δv ; δv также могут быть различными для различных атомов. Следовательно, плоскости I не должны изменять своего положения (их поворот приводит лишь к бесконечно малым второго порядка); плоскости же II, из которых исходят силы, действующие на атом, должны смещаться на величину δv . Здесь возникает вопрос о выражении для сообщенной теплоты δQ . Если все v остаются постоянными, то силовая функция совершенно не изменяется. В таком случае, следовательно, сообщенная теплота равна

$$\delta\bar{E} = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \delta\bar{\chi}.$$

Однако если обозначенные через v величины изменяются на δv , то при этом еще совершается работа, которая должна расходоваться на обратное смещение плоскости II на величину δv . Обозначая эту работу через δA , получаем

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \delta\bar{\chi} + \delta A.$$

Сила, которая действует на каждый атом со стороны соотнесенной ему плоскости II в направлении n , представляет собой отрицательную производную соответствующей силовой функции $-f'(n+v)$; однако в противоположном направлении действует равная сила со стороны атома на плоскость II. Эта сила также и при неизменном состоянии тела будет испытывать с течением времени колебания. Ее среднее значение $-\overline{f'(n+v)}$ представляет собой давление со стороны атомов тела на плоскость II в направлении v . Если давление и противодействие равны, то равное, но противоположно направленное давление должно действовать извне. Работа, которая необходима для того, чтобы передвинуть плоскость II на расстояние δv , таким образом, равна $-\overline{f'(n+v)}\delta v$, где δv может быть записано как для внешнего, так и для внутреннего поперечного сечения, так как оно для одного и того же состояния тела является постоянным. Образовав эти выражения для всех плоскостей II и суммируя их, мы получим полную работу, которая необходима для смещения всех плоскостей II и которую обозначим δA .

Таким образом, $\delta A = - \sum_i \overline{f'(n+v)}\delta v$ и, следовательно,

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \delta\bar{\chi} - \sum_i \overline{f'(n+v)}\delta v.$$

Примем во внимание, что при переходе тел от первоначального к новому состоянию χ_0 остается одной и той же функцией положений атомов, а также то, что в выражении $\sum_i f(n+v)$ изменяются только вели-

чины, обозначенные через v . Тогда, если обозначить через $\delta\chi$ разность значений χ в первоначальном и новом состоянии тел для идентичных положений всех его атомов, мы найдем для любого произвольного положения всех атомов $\delta\chi = \sum f'(n+v)\delta v$. Умножая обе части этого уравнения на определяемую формулой (10) вероятность соответствующего положения и интегрируя по всем положениям, мы получим в левой части среднее значение всех $\delta\chi$, которое я буду обозначать через

$$\overline{\delta\chi} = \frac{\int \int \delta\chi e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_r}{\int \int e^{-h\chi} dx_1 dy_1 \dots dz_n}. \quad (14)$$

Справа мы получим

$$\overline{\sum f'(n+v)\delta v}.$$

Следовательно,

$$\overline{\sum f'(n+v)\delta v} = \overline{\delta\chi},$$

отсюда

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} + \overline{\delta\chi} - \delta\overline{\chi}.$$

Это выражение, которое мы получили при некотором специальном предположении, можно получить для самого общего случая, когда природа функции χ изменяется совершенно произвольным образом. Мы доказали что, если форма функции χ совершенно не изменяется, то

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} - \delta\overline{\chi}.$$

Тогда χ для идентичных положений атомов, т. е. для идентичных значений, $x_1, y_1, \dots, z_1$, в первоначальном и новом состояниях имеет одно и то же значение. Среднее значение $\overline{\chi}$ является другим только потому, что каждое положение в новом состоянии имеет другую вероятность, т. е., следовательно, потому что атомы в новом состоянии в среднем оказываются смещенными относительно их положений в прежнем состоянии. Следовательно, сообщенная теплота состоит из двух частей — из превратившейся в возрастание живой силы

$$\delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$$

и превратившейся в смещение атомов $\delta\overline{\chi}$. Пусть теперь закон действия сил, а следовательно, и форма функции χ меняются совершенно произвольным образом. Поэтому χ претерпевает двойное изменение: 1) вследствие того, что положения атомов в новом состоянии в среднем оказываются смещенными относительно их положений в прежнем состоянии, так что, следовательно, вероятность каждого положения в новом состоянии является другой, 2) вследствие того, что для идентичных положений

всех атомов функция χ в новом состоянии является другой. Обозначая приращение χ вследствие первой причины через $\delta_1\chi$, а вследствие второй — через $\delta_2\chi$, получим

$$\delta\bar{\chi} = \delta_1\bar{\chi} + \delta_2\bar{\chi}. \quad (15)$$

Количество тепла, которое израсходовано на увеличение живой силы, по-прежнему равно

$$\delta \sum \frac{mc^2}{2};$$

а на среднее смещение атомов расходуется то же самое количество $\delta_1\bar{\chi}$. Напротив, для изменения χ при идентичных положениях атомов совершенно не потребуются никакого сообщения тепла, так как очевидно, что если изменяется только природа сил, действующих на тело, без того, чтобы изменялись и скорости атомов, то процесс такого рода совершенно не представляет собой приращения теплоты. Полная сообщенная теплота поэтому все еще равна

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \delta_1\bar{\chi}.$$

Будем ради краткости обозначать дифференциальное выражение $dx_1 dy_1 \dots dz$, формулы (10) через $d\sigma$, а интегрирование по всем этим дифференциалам — одним знаком интеграла; далее, выражение, умножаемое в уравнении (10) на $d\sigma$

$$e^{-h\chi} / \int e^{-h\chi} d\sigma,$$

мы будем обозначать через f , так что, следовательно, будет $dt' = f d\sigma$. Пусть, далее, δf и $\delta\chi$ представляют собой разности значений f и χ в прежнем и новом состояниях для идентичных положений всех атомов (очевидно, $\delta\chi$ представляет собой разность работы, которая необходима в новом состоянии, чтобы перевести атомы из бесконечного относительного расстояния в то положение, при котором их координатами будут $x_1, y_1, \dots, z_r$, и работы, которая необходима для того же процесса в прежнем состоянии). Тогда

$$\delta_1\bar{\chi} = \int \chi \delta f d\sigma, \quad \delta_2\bar{\chi} = \int \delta\chi f d\sigma;$$

и, следовательно, имеем

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} + \int \chi \delta f d\sigma. \quad (16)$$

Подставляя значения $\delta_1\bar{\chi}$ и $\delta_2\bar{\chi}$ в уравнение (15), получим

$$\delta\bar{\chi} = \int \chi \delta f d\sigma + \int \delta\chi f d\sigma,$$

но, впрочем, вытекает из непосредственного варьирования уравнения

$$\bar{\chi} = \int \chi f d\sigma.$$

Теперь, однако, $\int \delta\chi f d\sigma$ представляет собой не что иное, как уже заданное с помощью уравнения (14) среднее значение $\overline{\delta\chi}$. Для всех положений $\delta\chi$, вообще говоря, различны. Умножая значение $\delta\chi$, соотнесенное каждому положению, на вероятность $f d\sigma$ соответствующего положения и интегрируя по всем возможным положениям, мы, следовательно, образуем интеграл $\int f d\sigma$, т. е. получим величину, обозначенную через $\overline{\delta\chi}$. Таким образом,

$$\int \chi \delta f d\sigma = \overline{\delta\chi} - \overline{\delta\chi}$$

и

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} - \overline{\delta\chi} - \overline{\delta\chi}. \quad (17)^1$$

Эта формула непосредственно показывает, что $\delta Q/T$ является полным дифференциалом. А именно, если подставить в нее вместо $\sum \frac{mc^2}{2}$, $\overline{\chi}$ и $\overline{\delta\chi}$ их значения, определяемые уравнениями (9), (11) и (14), и снова написать $d\sigma$ вместо $dx_1 dy_1 \dots dz_r$, то эта формула преобразуется к виду

$$\delta Q = -\frac{3r\delta h}{2h^2} + \delta \left[\frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} \right] - \frac{\int \delta \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma},$$

где каждое интегрирование следует распространить на все значения переменных, дифференциалы которых содержатся в $d\sigma$, т. е. на все координаты от $-\infty$ до $+\infty$. Разделив на

$$T = \frac{m}{2} \overline{c^2} = \frac{3}{2h},$$

получим

$$\frac{\delta Q}{T} = -\frac{r\delta h}{h} + \frac{2h}{3} \delta \left[\frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} \right] - \frac{2h}{3} \frac{\int \delta \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}.$$

¹ В этом примечании я хочу еще раз указать на то что формулу (17) можно получить также из уравнения (22) статьи, переданной мною в Академию (см с. 9—29 наст. кн.) Суммируя по всем атомам и учитывая, что $\sum \epsilon = \delta Q$ мы сразу же получаем

$$\delta Q = \delta \sum \frac{mc^2}{2} - \overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z}$$

Но теперь

$$= \overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z}$$

есть среднее изменение силовой функции вследствие смещения атомов, следовательно нужно только подставить равенство $\delta_1 \chi = \overline{\delta\chi} - \overline{\delta\chi}$, чтобы снова получить формулу (17)

Это является полным дифференциалом от

$$-r \log h + \frac{2h}{3} \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} + \frac{2}{3} \log \int e^{-h\chi} d\sigma + \text{const.} \quad (18)$$

Выражение (18), таким образом, представляет собой величину, которую Клаузиус назвал энтропией тела, величину, дифференциалом которой является dQ/T ; она, как можно видеть, выражается в квадратах, если известны определяющая температуру константа h и силы, которые действуют на атомы во всех положениях. Полная совершенная внутренняя и внешняя работа равна

$$\delta L = \delta \bar{\chi} - \bar{\delta \chi}.$$

Величина $\int dL/T$, названная Клаузиусом дисгрегацией, следовательно, имеет значение

$$Z = \frac{2h}{3} \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} + \frac{2}{3} \log \int e^{-h\chi} d\sigma + \text{const.}$$

Я хочу еще показать, что dQ/T является полным дифференциалом также и тогда, когда между собой взаимодействуют только конечное число атомов, коль скоро они пробегают при своем движении все возможные состояния, которые совместимы с уравнением живой силы $\varphi_n = a_n$. Если λ есть число материальных точек, находящихся во взаимодействии, то мы можем тогда применить к ним уравнения (25) — (27) статьи «Некоторые общие теоремы...» Из (25) вытекает, поскольку средняя живая сила одинакова для всех атомов,

$$\overline{\frac{mc^2}{2}} = \lambda \frac{m_1}{2} \bar{c_1^2} = \frac{\int \int (a_n - \chi)^{\frac{3}{2}-2} dx_1 du_1 \dots dz_i}{\int \int (a_n - \chi)^{\frac{3}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_i}.$$

Следовательно, средняя энергия

$$\bar{E} = \sum \frac{mc^2}{2} + \bar{\chi}$$

имеет значение a_n , что само собой разумеется, так как константа a_n представляет собой сумму всей работы и живой силы, содержащихся в системе, она при неизменном состоянии тела является абсолютно постоянной для всех моментов времени, поскольку эта система не находится во взаимодействии ни с какими другими материальными точками. Подставляя это значение для энергии в формулу (17), получим

$$\delta Q = \delta a_n - \bar{\delta \chi}.$$

Положим $a_n - \chi = \psi$, так что, следовательно, ψ будет некоторой функцией $x_1, y_1, \dots, z_\lambda$, равной полной живой силе, имеющейся в системе, при каком-нибудь одном ее положении и скорости. Обозначим далее через $\delta\psi$ разность значений ψ для идентичных положений атомов в новом и первоначальном состояниях. Тогда δQ будет средним значением $\overline{\delta\psi}$ всех $\delta\psi$. Это среднее значение должно вычисляться согласно формуле (26) статьи «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии», так как $\delta\psi$, вообще говоря, является функцией $x_1, y_1, \dots, z_\lambda$. Записывая в ней повсюду ψ вместо $a_n - \chi$ и $d\sigma$ вместо $dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda$, получим

$$\delta Q = \overline{\delta\psi} = \frac{\int \delta\psi \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}{\int \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}.$$

Для средней живой силы одного атома формула (25) упомянутой статьи принимает вид

$$T = \frac{m_1}{2} \overline{c_1^2} = \frac{1}{\lambda} \frac{\int \psi^{3\lambda/2} d\sigma}{\int \psi^{3\lambda/2-1} d\sigma}.$$

Частное этих двух выражений есть

$$\frac{\delta Q}{T} = \lambda \frac{\int \delta\psi \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma}{\int \psi^{3\lambda/2} d\sigma}.$$

Но теперь, поскольку пределы интегрирования интеграла $\int \psi^{3\lambda/2} d\sigma$ должны быть выбраны так, чтобы на них подынтегральная функция повсюду обращалась в нуль,

$$\delta \int \psi^{3\lambda/2} d\sigma = \frac{3\lambda}{2} \int \delta\psi \psi^{\frac{3\lambda}{2}-1} d\sigma,$$

следовательно, выражение dQ/T представляет собой полный дифференциал от

$$\frac{2}{3} \log \int \psi^{3\lambda/2} d\sigma + \text{const.}$$

Это выражение теперь определяет нам энтропию системы. Оно, следовательно, снова выражается в квадратурах, если заданы силы для всех положений и полная работа, содержащаяся в системе. Так, например, для идеального газа, состоящего из одноатомных молекул, ψ представляет собой среднюю живую силу одного атома, умноженную на λ , т. е. $\psi = \lambda T$. Следовательно, энтропия, если снова подставить вместо $d\sigma$ его значение, будет равна

$$\frac{2}{3} \log T^{3\lambda/2} \iint \dots dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda.$$

Далее, каждый из интегралов

$$\iiint dx_1 dy_1 dz_1, \quad \iiint dx_2 dy_2 dz_2 \dots$$

равен всему объему газа v ; таким образом, энтропия равна

$$\log (T^{\lambda} v^{2\lambda/3}) + \text{const.}$$

То же самое выражение дает также и формула (18), которая справедлива для случая, когда газ находится во взаимодействии с другими атомами, что в действительности всегда имеет место в природе. Чтобы эту формулу применить к газу, состоящему из многоатомных молекул, мы должны положить χ постоянной, если все атомы находятся в пространстве, заполненном газом, или бесконечно большой, если атомы расположены вне этого пространства. В обоих случаях, следовательно, χ и h можно вынести за знак интеграла, а интегрирование следует производить только по всему объему газа. После этого формула (18) переходит в

$$-r \log h - \frac{2h\chi}{3} + \frac{2}{3} \log \left(e^{-h\chi} \int d\sigma \right) = -r \log h + \frac{2}{3} \log \int d\sigma + \text{const.}$$

Так как $\int d\sigma$ равно v^r , а $3/2h = T$, то мы придем, если снова обозначим число атомов через λ вместо r , к ранее полученному выражению

$$\log (T^{\lambda} v^{2\lambda/3}) + \text{const.},$$

значение которого можно проверить непосредственным вычислением энтропии. А именно, для газов, состоящих из одноатомных молекул, если p представляет собой давление, отнесенное к единице площади, T — среднюю живую силу одного атома или одной молекулы, а λ , как и раньше, число молекул газа, то

$$pv = 2\lambda T/3.$$

Далее, если, как я это всегда делаю, предположить работу и теплоту измеренными в одних и тех же единицах (механических), то

$$\delta Q = \lambda \delta T + p \delta v,$$

отсюда

$$\frac{\delta Q}{T} = \lambda \frac{\delta T}{T} + p \frac{\delta v}{T} = \lambda \frac{\delta T}{T} + \frac{2\lambda}{3} \frac{\delta v}{v},$$

следовательно,

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \log (T^{\lambda} v^{2\lambda/3}) + \text{const.}$$

В заключение я хочу напомнить еще о двух следствиях формулы (17). Эта формула показывает, что сообщенная теплота состоит из трех частей. Первая из них $\delta \sum mc^2/2$ будет расходоваться на увеличение живой силы или температуры, вторая $\delta \bar{\chi}$ — на совершение внутрен-

ней работы, а третья — $\overline{\delta\chi}$, которая обращается в нуль, если закон действия всех сил, действующих на атомы тела, остается неизменным, — представляет собой теплоту, употребленную на совершение внешней работы. Отношение количества тепла, израсходованного на повышение температуры единицы веса, к произведенному ей увеличению температуры представляет собой ту самую величину, которую Ранкин назвал истинной удельной теплоемкостью, а Клаузиус — истинной теплоемкостью тела [1]. Так как температура пропорциональна средней живой силе одного атома, а величина $\sum mc^2/2$ согласно уравнению (9) есть r -кратная средняя живая сила одного атома, то истинная теплоемкость равна некоторой постоянной, умноженной на число атомов в единице веса. Таким образом, она является постоянной для одного и того же тела при всех обстоятельствах, будучи обратно пропорциональной атомному весу (молекулярному весу, разделенному на число атомов в молекуле). Для твердых тел сила, которая действует на какой-либо атом, в первом приближении, вероятно, пропорциональна удалению атома от его положения покоя, так что в первом приближении силовая функция равна

$$\chi = \sum (Ax^2 + By^2 + Cz^2 - Dyz - Exz - Fxy - Gx - Hy + Jz).$$

Если мы подставим это значение в формулу (11), то сможем выполнить все интегрирования, приводя с помощью преобразований переменных каждый полином второй степени к виду $x^2 + y^2 + z^2$. В итоге мы получим

$$\overline{\chi} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}.$$

Я замечу, что формула (17) для случая, когда атомы тела не находятся в соприкосновении с другими атомами, дает также значение

$$\overline{\chi} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}}.$$

Следовательно, для твердых тел в первом приближении

$$\delta\overline{\chi} = \delta \overline{\sum \frac{mc^2}{2}},$$

т. е. количество тепла, израсходованное на совершение внутренней работы, равно израсходованному на повышение температуры, а так как для твердых тел внешней работой можно пренебречь, то полное сообщенное количество тепла является вдвое большим по сравнению с израсходованным на повышение температуры. Действительная теплоемкость, которую мы устанавливаем экспериментально, поэтому является вдвое большей, чем истинная теплоемкость; а поскольку последняя пропорциональна атомному весу, то таковой должна быть и первая. Для

твердых тел, которые подчиняются закону Дюлонга — Пти или Неймана, действующие на атом силы должны, по-видимому, в действительности быть в первом приближении пропорциональными расстоянию этих атомов от положения покоя. Но для твердых тел, которые не подчиняются закону Дюлонга — Пти, это не должно иметь места.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ТЕОРЕМЫ О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ *

I. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕОРЕМАМИ О ПОВЕДЕНИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ГАЗА И ПРИНЦИПОМ ПОСЛЕДНЕГО МНОЖИТЕЛЯ ЯКОБИ

Первая теорема, которую я нашел в одной из своих прежних статей «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа», находится в самой тесной связи с теоремой, которая на первый взгляд не имеет ничего общего с теорией газов, а именно с принципом последнего множителя Якоби.

Чтобы сделать эту взаимосвязь явной, мы хотим отказаться от специфической формы уравнений, фигурирующих в теории газов, с тем, чтобы еще более обобщить полученные в ней результаты. Пусть имеется очень большое число систем материальных точек (типа газа, состоящего из очень большого числа молекул, каждая из которых в свою очередь представляет собой систему материальных точек). Состояние какой-либо одной из этих систем точек в некоторый момент времени t пусть определяется n переменными $s_1, s_2, \dots, s_n$, для которых можно записать следующие дифференциальные уравнения

$$ds_1/dt = S_1, \quad ds_2/dt = S_2, \quad \dots, \quad ds_n/dt = S_n. \quad (1)$$

Здесь $S_1, S_2, \dots, S_n$ являются функциями $s_1, s_2, \dots, s_n$, а, возможно также еще и t . Этими дифференциальными уравнениями и начальными значениями n переменных $s_1, s_2, \dots, s_n$ определяются значения этих величин для любого произвольного момента времени. Для того чтобы установить связь с принципом последнего множителя, мы можем использовать точно такие же заключения, какие я сделал в цитированной выше статье; мы только должны предположить, что материальные точки, принадлежащие к различным системам, никогда не взаимодействуют между собой. Следовательно, то, что в теории газов называется столкновениями молекул, в нашем теперешнем исследовании должно быть исключено из рассмотрения.

Число переменных s , определяющих состояние, а также число дифференциальных уравнений (1) должно быть одинаковым для всех систем точек (S должны быть одними и теми же функциями $t, s_1, s_2, \dots, s_n$

* Wien Ber., 1871, Bd 63, S 679—711 Пер И. С. Алексеева

для всех систем точек) Начальные значения переменных s и, следовательно, состояния в некоторый произвольный момент времени t , напротив, должны быть различными для разных систем точек; а именно, число тех систем точек, для которых в момент времени t

$$\begin{aligned} s_1 & \text{ лежит между } s_1 \text{ и } s_1 + ds_1, \\ s_2 & \text{ лежит между } s_2 \text{ и } s_2 + ds_2, \\ & \dots \dots \dots \\ s_n & \text{ лежит между } s_n \text{ и } s_n + ds_n, \end{aligned} \quad (A)$$

будет

$$dN = f(t, s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n \quad (2)$$

Если для некоторой системы точек заданы значения переменных $s_1, s_2, \dots, s_n$ (следовательно, состояние) в момент времени t , то отсюда можно будет определить значения этих переменных в момент времени $t' = t + \delta t$ с помощью дифференциальных уравнений (1) Мы предположим, что значения переменных, если они в момент времени t лежали между границами (A), в момент времени t' каждый раз лежат между границами

$$s_1' \text{ и } s_1' + ds_1', \quad s_2' \text{ и } s_2' + ds_2', \quad \dots, \quad s_n' \text{ и } s_n' + ds_n' \quad (B)$$

Число систем точек, состояния которых к моменту времени t' лежат между границами (B), будет

$$dN' = f(t', s_1', s_2', \dots, s_n') ds_1' ds_2' \dots ds_n'.$$

Мы знаем, что точно те же системы точек, состояния которых в момент времени t лежали между границами (A), в момент времени t' обладают такими свойствами, что их состояния лежат между границами (B). Следовательно, должно быть $dN = dN'$, т. е.

$$\begin{aligned} f(t, s_1, s_2, \dots, s_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n = \\ = f(t', s_1', s_2', \dots, s_n') ds_1' ds_2' \dots ds_n' \end{aligned} \quad (3)$$

Значения $s_1', s_2', \dots, s_n'$ вследствие уравнений движения (1) являются функциями δt и $s_1, s_2, \dots, s_n$ Отсюда вытекает, что

$$ds_1' ds_2' \dots ds_n' = ds_1 ds_2 \dots ds_n \sum \pm \frac{\partial s_1'}{\partial s_1} \frac{\partial s_2'}{\partial s_2} \dots \frac{\partial s_n'}{\partial s_n}$$

При образовании частных производных в функциональном определителе $\delta t, s_1, s_2, \dots, s_n$ рассматриваются как независимые переменные; следовательно, поскольку по первой из них ни разу не производится дифференцирование, она может быть принята за постоянную. Полагая δt бесконечно малым, получим вследствие дифференциальных уравнений (1)

$$s_1' = s_1 + S_1 \delta t, \quad s_2' = s_2 + S_2 \delta t \dots$$

отсюда

$$\frac{\partial s'_1}{\partial s_1} = 1 + \delta t \frac{\partial S_1}{\partial s_1}, \quad \frac{\partial s'_1}{\partial s_2} = \delta t \frac{\partial S_1}{\partial s_2} \dots \frac{\partial s'_2}{\partial s_1} = \delta t \frac{\partial S_2}{\partial s_1}, \quad \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} = 1 + \delta t \frac{\partial S_2}{\partial s_2} \dots$$

Следовательно, мы будем иметь

$$\sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial s'_n}{\partial s_n} = 1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \right),$$

и уравнение (3) сводится к

$$f(t, s_1, s_2, \dots, s_n) = f(t', s'_1, s'_2, \dots, s'_n) \left[1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \right) \right]. \quad (4)$$

Здесь повсюду опущены члены порядка δt^2 и более высоких. Так как их число и коэффициенты при них не могут быть бесконечными, а члены порядка δt , как мы увидим, остаются всегда конечны, то легко убедиться, что это допущение оправдано.

С помощью уравнения (4) можно определить значение f как функции $s_1, s_2, \dots, s_n$ в момент времени t' , если задано значение f как функции $s_1, s_2, \dots, s_n$ в момент времени t . Рассмотрим сначала специальный случай, когда

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} = 0.$$

Тогда уравнение (4) сводится к

$$f(t, s_1, s_2, \dots, s_n) = f(t', s'_1, s'_2, \dots, s'_n).$$

Обозначая значения s в момент времени $t'' = t + 2\delta t$ через $s_1'', s_2'', \dots$, в момент времени $t''' = t + 3\delta t$ — через $s_1''', s_2''', \dots$, мы получим тем же способом

$$f(s_1'', s_2'', \dots) = f(s_1', s_2', \dots) = f(s_1, s_2, \dots),$$

$$f(s_1''', s_2''', \dots) = f(s_1, s_2, \dots) \text{ и т. д.}$$

Таким образом, функция f , вообще говоря, постоянна, что следует понимать так: если в $f(t, s_1, s_2, \dots, s_n)$ вместо t подставить какое-нибудь значение τ и одновременно вместо $s_1, s_2, \dots, s_n$ — значения, которые эти величины принимают в момент времени τ при условии, что в момент времени t они имели значения $s_1, s_2, \dots, s_n$, то функция f не изменит своего значения. Следовательно, если

$$\varphi_1(t, s_1, s_2, \dots) = a_1, \quad \varphi_2(t, s_1, s_2, \dots) = a_2 \dots \quad \varphi_n(t, s_1, s_2, \dots) = a_n$$

представляют собой интегралы дифференциального уравнения (1), то f должно быть некоторой функцией φ , потому что они и только они остаются постоянными при возрастании времени. Отсюда мы получим согласно уравнению (2)

$$dN = f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n. \quad (5)$$

Вводя вместо дифференциалов s дифференциалы φ , получаем

$$dN = \frac{f(q_1, q_2, \dots, q_n)}{\sum \pm \frac{\partial q_1}{\partial s_1} \frac{\partial q_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial q_n}{\partial s_n}} dq_1 dq_2 \dots dq_n. \quad (6)$$

Это выражение представляет собой число точек, для которых в момент времени t

$$\begin{array}{lcl} \varphi_1(t, s_1, s_2, \dots, s_n) & \text{ЛЕЖИТ МЕЖДУ } q_1 \text{ И } q_1 \perp d\varphi_1, \\ \varphi_2(t, s_1, s_2, \dots, s_n) & \text{ЛЕЖИТ МЕЖДУ } q_2 \text{ И } q_2 \perp d\varphi_2, \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(t, s_1, s_2, \dots, s_n) & \text{ЛЕЖИТ МЕЖДУ } q_n \text{ И } q_n \perp d\varphi_n. \end{array} \quad (\text{C})$$

В формуле (6) при вычислении частных производных t следует рассматривать как постоянную. Поскольку теперь с возрастанием времени все φ остаются постоянными, то постоянным остается также и число систем точек, состояния которых находятся между границами (С), а так как это число определяется формулой (6), относительно числителя которой мы уже доказали, что он является постоянным, то отсюда непосредственно следует, что знаменатель этой формулы, т. е. функциональный определитель

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}$$

тоже является постоянным, представляя собой только функцию от φ .

Преимущество, достигнутое нами благодаря введению $d\varphi$, заключается в том, что теперь те системы точек, состояния которых лежат между границами (С), остаются одними и теми же для всех моментов времени и, следовательно, являются совершенно не зависящими от остальных, что мы, следовательно, опять совершенно исключим зависимость от остальных систем точек, которые были введены просто в качестве вспомогательного средства для преобразования уравнений. Но состояния систем точек, для которых переменные лежат между границами (С), отличаются друг от друга только бесконечно мало; мы, следовательно, всегда должны иметь дело исключительно с системами точек, находящимися в одном и том же состоянии, или, если угодно, только с одной системой точек. Теперь мы хотим выразить дифференциальное выражение, обозначенное через dN , еще и третьим способом, вводя вместо $ds_2, ds_3, \dots, ds_n$ дифференциалы величин $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$, оставляя, однако, дифференциал s_1 без изменения. Это новое выражение для dN мы можем получить двояким образом:

1) оставляя в формуле (5) ds_1 неизменным и вводя $d\varphi_2, d\varphi_3, \dots, d\varphi_n$ вместо $ds_2, ds_3, \dots, ds_n$, после чего будем иметь

$$dN = \frac{f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} ds_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_n; \quad (7)$$

2) оставляя в формуле (6) $d\varphi_2, d\varphi_3, \dots, d\varphi_n$ неизменными и снова вводя ds_1 вместо $d\varphi_1$ с помощью уравнения

$$d\varphi_1 = (\partial\varphi_1/\partial s_1) ds_1,$$

здесь частная производная заключена в скобки, чтобы указать на то, что при ее образовании $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ рассматриваются как постоянные, и лишь только s_1 и t считаются независимыми, в то время как $s_2, s_3, \dots, s_n$ вследствие уравнений $\varphi_2 = \text{const}, \varphi_3 = \text{const} \dots \varphi_n = \text{const}$ рассматриваются как функции s_1 и t . Согласно второму методу получаем

$$dN = \frac{(\partial\varphi_1/\partial s_1) f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial\varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial\varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}} ds_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_n. \quad (8)$$

Поскольку оба выражения (7) и (8) обозначают одну и ту же величину, они должны быть идентичными; следовательно, должно быть

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial s_1} \right) = \frac{\sum \pm \frac{\partial\varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial\varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}}{\sum \pm \frac{\partial\varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial\varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}},$$

или, так как функциональный определитель в числителе представляет собой некоторую функцию φ ,

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial s_1} \right) = \frac{F(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial\varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial\varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}}. \quad (9)$$

В предположении, что $n-1$ интегралов $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ дифференциальных уравнений (1) уже найдены, нам остается только проинтегрировать уравнение

$$ds_1 - S_1 dt = 0, \quad (10)$$

в котором $s_2, s_3, \dots, s_n$ вследствие уже найденных уравнений интегралов

$$\varphi_2 = a_2, \quad \varphi_3 = a_3, \dots, \quad \varphi_n = a_n \quad (11)$$

выражены как функции s_1 и t . Интегралом этого уравнения (10) будет $\varphi_1 = a_1$; его дифференцирование дает

$$(\partial\varphi_1/\partial s_1) ds_1 + (\partial\varphi_1/\partial t) dt = 0. \quad (12)$$

Здесь частные производные снова заключены в скобки, потому что при их образовании только s_1 и t должны рассматриваться как независимые, а $s_2, s_3, \dots, s_n$ вследствие уравнений (11) должны рассматриваться как функции s_1 и t .

Сравнение уравнения (12) с уравнением (10) показывает, что $(\partial\varphi_1/\partial s_1)$, а, значит, вследствие уравнения (9) также и

$$\left(\sum \pm \frac{\partial\varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial\varphi_3}{\partial s_3} \cdots \frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n} \right)^{-1}$$

является интегрирующим множителем уравнения (10). Поэтому если найдены интегралы $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$, то тем самым сразу же находится и интегрирующий множитель последнего оставшегося непроинтегрированным уравнения (10). Это представляет собой пока что только частный случай принципа последнего множителя. Чтобы доказать этот принцип во всей его общности, мы должны предположить, что

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n}$$

отлично от нуля. Мы положим, что

$$S_1 = \frac{X_1}{X}, \quad S_2 = \frac{X_2}{X}, \quad \dots, \quad S_n = \frac{X_n}{X},$$

где $n+1$ величин $X, X_1, X_2, \dots, X_n$ снова должны быть функциями $t, s_1, s_2, \dots, s_n$.

Тогда уравнение (4) переходит в

$$f = f' \left[1 + \frac{\delta t}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} + \dots \right) - \frac{\delta t}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial s_1} \frac{X_1}{X} + \frac{\partial X}{\partial s_2} \frac{X_2}{X} + \dots \right) \right]. \quad (13)$$

Здесь для краткости написано f вместо $f(t, s_1, s_2, \dots)$ и f' вместо $f(t', s_1', s_2', \dots)$. Если теперь мы положим

$$Z = \exp \left[\int \frac{dt}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} + \dots \right) \right],$$

то выражение в квадратных скобках уравнения (13) преобразуется в следующее:

$$1 - \frac{\delta Z}{Z} - \frac{\delta X}{X} = \frac{Z'}{X'} \frac{X}{Z},$$

при условии, что $X' = X + \delta X$ и $Z' = Z + \delta Z$ представляют собой значения X и Z в момент времени $t' = t + \delta t$, т. е. значения, которые принимают X и Z , если вместо $t, s_1, s_2, \dots$ подставить $t', s_1', s_2', \dots$. Само уравнение (13) переходит в

$$Z'f'/X' = Zf/X$$

Переходя таким же образом от $t + \delta t$ к $t + 2\delta t$, затем к $t + 3\delta t$ и т. д., мы

* Для сокращения записи мы пользуемся современным обозначением $\exp$ [Примеч ред]

убеждаемся, что Zf/X для всех моментов времени постоянно и, следовательно, должно быть некоторой функцией φ . Снова вводя в выражение (2) $d\varphi_1, d\varphi_2, \dots, d\varphi_n$ вместо $ds_1, ds_2, \dots, ds_n$, мы получаем

$$dN = \frac{f(t, s_1, s_2, \dots)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n \quad (14)$$

для числа систем точек, состояния которых лежат между границами (C), и так как это число должно быть постоянным, то выражение

$$f \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right)^{-1}$$

также должно быть постоянным. Но теперь мы видели, что Zf/X также является постоянным, отсюда также

$$\frac{Z}{X} \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = \text{const.} \quad (15)$$

Под постоянной здесь всегда следует понимать некоторую величину, которая является только функцией φ . Остальные выводы остаются без изменения. Если ввести в левую часть уравнения

$$ds_1 ds_2 \dots ds_n \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n$$

переменные $s_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$, то она превращается в

$$\frac{ds_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_n}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}.$$

При помощи введения тех же переменных правая часть этого уравнения преобразуется в

$$(\partial \varphi_1 / \partial s_1) ds_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_n,$$

и так как оба выражения должны быть равны, то отсюда вытекает, что

$$(\partial \varphi_1 / \partial s_1) = \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right) / \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right).$$

следовательно, согласно уравнению (15)

$$(\partial \varphi_1 / \partial s_1) = \frac{X}{Z \sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \text{const}$$

Выражение, умноженное на константу, следовательно, в общем случае представляет собой интегрирующий множитель дифференциального

уравнения $ds_1 - S_1 dt = 0$, если $s_2, s_3, \dots, s_n$ вследствие интегралов (11) выражены повсюду как функции s_1 и t ; тем самым мы получаем принцип последнего множителя в его всеобщей форме. Но вычисление, которое мы только что проделали, идентично с вычислением первого раздела моей статьи «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа». В этом быстрее всего можно убедиться следующим образом. Если мы будем рассматривать дифференциальные уравнения (1) как уравнения движения многоатомной молекулы газа, а s — как координаты и компоненты скоростей ее атомов, то

$$\partial S_1 / \partial s_1 = \partial S_2 / \partial s_2 = \dots = \partial S_n / \partial s_n = 0.$$

Кроме того, величины $S_1, S_2 \dots S_n$ не содержат времени. Следовательно, если имеется в наличии очень много молекул газа, то число тех молекул, состояния которых лежат между границами (A), определяется формулой (5). Пусть теперь

$$\varphi_2 = a_2, \quad \varphi_3 = a_3, \dots \quad \varphi_n = a_n$$

представляют собой интегралы, которые получаются после исключения времени из всех интегралов уравнений движения; $\varphi_1 = a_1$ пусть будет интеграл, который содержит и время, так что, следовательно, $a_2, a_3, \dots, a_n$ будут определять состояние движения, а a_1 — фазу движения в заданный момент времени. Тогда, если распределение состояний, заданное формулой (5), не изменяется со временем, эта формула не должна содержать времени и, следовательно, φ_1 , поэтому

$$dN = f(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n) ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

должно представлять собой число молекул, состояние которых лежит между границами (A), что согласуется с результатами цитировавшейся выше статьи, где также было доказано, что f может быть произвольной функцией $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ при условии, что молекулы не соударяются. Из выведенных в настоящей статье формул этот результат получается следующим образом. Поскольку S не содержат времени, то $1/S_1$ является интегрирующим множителем уравнения $ds_1 - S_1 dt = 0$. Но согласно изложенному

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}$$

также является интегрирующим множителем. Мы получаем, следовательно,

$$\frac{1}{S_1} \sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = \text{const.}$$

Если представить себе, что в левой части этой формулы все выражено через $s_1, t, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$, то она также не может содержать времени, так как ни S_1 , ни функциональный определитель не содержат времени. Следовательно, константа является функцией только $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$.

Таким образом, существует такой промежуток времени

$$dt = \frac{\text{const}}{\sum \pm \frac{\partial q_2}{\partial s_2} \frac{\partial q_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial q_n}{\partial s_n}} ds_1, \quad (16)$$

в течение которого при заданном состоянии движения, т. е. при заданных $a_2, a_3 \dots a_n$, переменная s_1 лежит между границами s_1 и $s_1 + ds_1$. Пусть теперь имеется очень много молекул и

$$M = \Gamma(q_2, q_3, \dots, q_n) dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

представляет собой число тех из них, для которых постоянные интегрирования $a_2, a_3, \dots, a_n$, определяющие состояние движения, лежат между

$$q_2 \text{ и } q_2 + dq_2, \quad q_3 \text{ и } q_3 + dq_3, \quad \dots \quad q_n \text{ и } q_n + dq_n. \quad (D)$$

Тогда распределение различных фаз движения не будет изменяться со временем, если оно определяется пропорцией $dN : M = dt : \int dt$. В этой пропорции dN — это число молекул, состояние движения которых лежит между границами (D), в то время как их фаза движения определяется тем, что s_1 лежит между s_1 и $s_1 + ds_1$. Интеграл $\int dt$ должен быть распространен на все возможные значения s_1 при постоянных $q_2, q_3, \dots, q_n$, следовательно, поскольку значение dt определяется с помощью уравнения (16), он является некоторой функцией $q_2, q_3, \dots, q_n$. Из вышеупомянутой пропорции непосредственно получается, что

$$dN = \frac{f(q_2, q_3, \dots, q_n)}{\sum \pm \frac{\partial q_2}{\partial s_2} \frac{\partial q_3}{\partial s_3} \dots \frac{\partial q_n}{\partial s_n}} ds_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

и после возвращения к переменным $s_2, s_3, \dots, s_n$

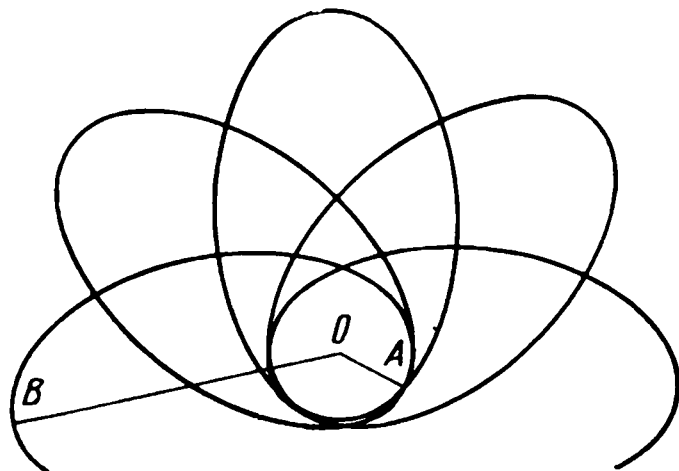
$$dN = f(q_2, q_3, \dots, q_n) ds_1 ds_2 ds_3 \dots ds_n. \quad (17)$$

В этой формуле легко узнать формулу, полученную мной в статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа». Отсюда мы можем сделать вывод, что формулы той статьи могли быть найдены также и способом, с помощью которого Якоби пришел к принципу последнего множителя. Однако прежде чем мы вплотную приступим к этому, необходимо сделать несколько предварительных замечаний.

II. ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК

Пусть $s_1, s_2, \dots, s_n$ будут n переменными, с помощью которых характеризуется состояние некоторой системы n материальных точек в некоторый определенный момент времени t . Как и раньше, эти переменные должны удовлетворять дифференциальным уравнениям (1), интегриро-

ванием которых можно найти зависимость нашего множества переменных от времени, если заданы их начальные значения. После исключения времени останутся $n-1$ уравнений, связывающих n переменных. Следует, однако, заметить, что если задано значение какой-либо одной из этих переменных, то вовсе не необходимо, чтобы все значения остальных $n-1$ переменных являлись определенными. Вполне может случиться, что, несмотря на наличие $n-1$ уравнений, значения некоторых из $n-1$ переменных просто лежат между определенными границами, так что они все еще могут принимать бесконечно много непрерывно следующих друг за другом значений; нечто похожее имеет место для уравнения $\arcsin x = A \arcsin y$, которое, если A иррационально, просто говорит о том, что y при заданном x лежит между -1 и $+1$. Сказанное лучше всего пояснить на примере. Единственная материальная точка с координатами x, y и компонентами скорости u, v движется в плоскости. Пусть силовая функция действующих на нее сил будет a/r , где a постоянная, и $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Таким образом, точка будет двигаться согласно ньютоновскому закону тяготения с центром в начале координат O . Тогда она будет описывать некоторую замкнутую траекторию вокруг начала координат, если исключить из рассмотрения случай возможного удаления ее в бесконечность. Следовательно, если задать значение одной из четырех переменных x, y, u, v , то можно определить значения трех остальных. Эти переменные после исключения времени связаны между собой еще и уравнением живой силы, уравнением площадей и уравнением траектории. Совершенно по-другому обстояло бы дело, если бы силовая функция была равна $a/r + b/r^2$. Тогда траектория движения снова напоминала бы эллипс, но была бы незамкнутой, за исключением специального случая, когда угол между двумя последовательными линиями аписид находится в некотором рациональном отношении к π , форма траектории наглядно изображена на рисунке. Теперь материальная точка не описывает замкнутой линии, а постепенно проходит весь участок плоскости, который лежит между окружностями радиусов OA и OB , описанными вокруг центра O , не возвращаясь опять в точно те же самые точки плоскости. Рассмотрим теперь какой-нибудь элемент плоскости $dx dy$, расположенный внутри этой окружности, и позволим материальной точке двигаться очень большое время T , проходя через этот элемент, так что отношение части интервала T , в течение которой точка находится внутри $dx dy$, ко всему времени будет математически совершенно определенной величиной. Мы будем его рассматривать как то время, которое материальная точка в среднем находится внутри $dx dy$ в течение единицы времени, т. е. как время, в течение которого в среднем на протяжении единицы времени x лежит между x и $x + dx$ и одно-



временно y между y и $y+dy$. Ради краткости я часто буду опускать в дальнейшем слова «на протяжении единицы времени». Среднее значение всегда должно относиться к единице времени. Уравнение траектории теперь уже непригодно для того, чтобы определить значение y при заданном x . Каждому x больше не соответствует конечное число значений y , но x и y являются независимыми друг от друга (одно лишь помещает другое между определенными границами). Что же касается u и v , то они при заданных x и y определяются с помощью уравнения живой силы и закона площадей.

Подобным образом дело обстоит бы и в том случае, если бы силовая функция была бы равна ax^2+by^2 , где a и b представляют собой несоизмеримые постоянные. Материальная точка тогда одновременно совершала бы два взаимно перпендикулярных простых гармонических колебания с несоизмеримыми периодами, постепенно заполняя, следовательно, всю площадь некоторого прямоугольника. Величины x и y были бы снова независимыми, будучи лишь заключенными между определенными границами, зато u была бы функцией x , а v — функцией y . Возвратимся теперь к общему случаю. Пусть

$$\varphi_n(s_1, s_2, \dots, s_n) = a_n, \quad \varphi_{n-1}(s_1, s_2, \dots, s_n) = a_{n-1} \dots \varphi_{k+1}(s_1, s_2, \dots, s_n) = a_{k+1}$$

будут $n-k$ не содержащими t интегралами уравнений (1), с помощью которых при заданных значениях постоянных $a_n, a_{n-1}, \dots, a_{k+1}$ определяются $n-k$ переменных как функции остальных k переменных, как в прежних примерах, с учетом уравнения живой силы и закона площадей. Однако k переменных из $s_1, s_2, \dots, s_n$ не могут быть определены через остальные так же, как x и y в предыдущих примерах.

Мы будем их называть независимыми, что следует понимать так: каждая из этих переменных при заданных значениях постоянных $a_n, a_{n-1}, \dots, a_{k+1}$ (которые для всего процесса будут предполагаться раз и навсегда определенными) и заданных значениях остальных $k-1$ переменных могут принимать бесконечное число непрерывно следующих друг за другом значений, заключенных, однако, между определенными границами. Несмотря на $n-1$ уравнений, которые остаются после исключения времени, для того чтобы рассмотреть общий случай, такое предположение необходимо сделать, как мы видели в приведенных примерах. Будь все s определенными через одно из них (как при движении точки по ньютоновскому закону тяготения), нам нужно было бы только положить $k=1$. Как x и y в предыдущих примерах, переменные $s_1, s_2, \dots, s_k$ теперь должны быть взаимно независимыми друг от друга и только заключены между определенными границами, в то время как $s_{k+1}, s_{k+2}, \dots, s_n$ определяются так же, как u и v в тех примерах. Поэтому, если движение является стационарным, мы снова можем задать вопрос о промежутке времени, в течение которого $s_1, s_2, \dots, s_k$ в среднем лежат между

$$s_1 \text{ и } s_1+ds_1, \quad s_2 \text{ и } s_2+ds_2 \dots s_k \text{ и } s_k+ds_k. \quad (E)$$

Естественно, $s_1, s_2, \dots, s_k$ должны быть заключены внутри таких гра-

ниц, которые эти переменные не пересекают в течение всего этого времени. Мы будем обозначать время, в течение которого переменные $s_1, s_2, \dots, s_k$ в среднем лежат между границами (E), через $F(s_1, s_2, \dots, s_k) ds_1, ds_2, \dots, ds_k$ и будем искать его с помощью вычислений, которые совершенно аналогичны доказательству принципа последнего множителя, данному Якоби. Поэтому определение функции F , которая даст нам усредненное распределение состояний при условии, что во взаимодействии участвует только конечное число (n) атомов, я буду называть *проблемой теплового равновесия между конечным числом атомов*¹. Если бы мы знали значения $s_1, s_2, \dots, s_k$ в некоторый определенный момент времени, то мы смогли бы отсюда с помощью дифференциальных уравнений (1) вычислить значения $s'_1, s'_2, \dots, s'_k$ этих величин в момент времени $t' = t + \delta t$. Я буду называть их значениями, соответствующими значениям $s_1, s_2, \dots, s_k$ по истечении времени δt . Совокупности значений, лежащих внутри границ (E) по истечении времени δt , будут соответствовать некоторые другие значения, которые снова будут лежать между некоторыми другими бесконечно близкими границами (G). Время, в течение которого в среднем переменные $s_1, s_2, \dots, s_k$ лежат между границами (G), будет

$$f(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) ds'_1 ds'_2 \dots ds'_k,$$

причем

$$ds'_1 ds'_2 \dots ds'_k = ds_1 ds_2 \dots ds_k \sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial s'_k}{\partial s_k}.$$

¹ Функцию F можно было бы без труда найти из уравнений предыдущего раздела. Используя ее в уравнении

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots = 0$$

функция f содержит исключительно $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$. Следовательно,

$$\frac{f(\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1})}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} ds_1 ds_2 \dots ds_k d\varphi_{k+1} d\varphi_{k+2} \dots d\varphi_n$$

представляет собой число молекул, для которых $s_1, s_2, \dots, s_k$ лежат между границами (E) и $\varphi_{k+1}, \varphi_{k+2}, \dots, \varphi_n$ между φ_{k+1} и $\varphi_{k+1} + d\varphi_{k+1}$ и т. д. Но, поскольку $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$ остаются постоянными, то

$$\frac{ds_1 ds_2 \dots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} \cdot \text{const}$$

должно быть временем, в течение которого в среднем состояние некоторой заданной молекулы ведет себя так, что $s_1, s_2, \dots, s_k$ лежат между границами (E), чем определяется F . В тексте я, однако, пошел по обратному пути, определяя функцию F другим способом и возвращаясь от нее к уравнениям предыдущего раздела.

Полагая δt бесконечно малым, получим дифференциальные уравнения (1)

$$s'_1 = s_1 + S_1 \delta t, \quad s'_2 = s_2 + S_2 \delta t, \quad \dots, \quad s'_n = s_n + S_n \delta t.$$

Отсюда, пренебрегая бесконечно малыми высших порядков, получим

$$\begin{aligned} \sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial s'_k}{\partial s_k} &= 1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right) \times \\ &\times F(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) ds'_1 ds'_2 \dots ds'_k = F(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) \times \\ &\times \left[1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right) \right] ds_1 ds_2 \dots ds_k \quad (18) \end{aligned}$$

При образовании частных производных величины $s_{k+1}, s_{k+2}, \dots, s_n$ должны рассматриваться как функции переменных $s_1, s_2, \dots, s_k$, а δt — как некоторая постоянная. Всякий раз, как эти переменные будут попадать в границы (E), они будут попадать по истечении времени δt в границы (G). И каждый раз выход из границ (G) также будет осуществляться через промежуток времени δt после выхода из границ (E). Поскольку только δt рассматривалась как подлинная постоянная, то пребывание между границами (G) всегда длится столь же долго, сколько и между границами (E). Поскольку вхождение в обе границы осуществляется одинаково часто, то время, в течение которого значения переменных лежат между границами (E), должно быть равно времени, в течение которого они лежат между границами (G); отсюда следует, что

$$\Gamma(s_1, s_2, \dots, s_k) ds_1 ds_2 \dots ds_k = F(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) ds'_1 ds'_2 \dots ds'_k$$

и с учетом уравнения (18)

$$F(s_1, s_2, \dots, s_k) = F(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) \left[1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right) \right]. \quad (19)$$

Выражение в квадратных скобках определяется следующим образом: так как $\varphi_n = a_n$ является одним из интегралов дифференциальных уравнений (1), то имеет место тождество

$$S_1 \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1} + S_2 \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_2} + \dots + S_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = 0, \quad (20)$$

в котором, однако, все переменные $s_1, s_2, \dots, s_n$ следует рассматривать как независимые и, следовательно, частные производные нужно понимать в другом смысле, чем в формуле (19). Имея это в виду, мы будем обозначать символом ∂_1 частное дифференцирование при независимых $s_1, s_2, \dots, s_{n-1}$ и s_n , рассматриваемом как функция вследствие уравнения $\varphi_n = a_n$. Символ ∂ без индекса будет обозначать частное дифференцирование при условии, что все $s_1, s_2, \dots, s_n$ являются независимыми.

Тогда получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} &= \frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_1}{\partial s_n} \frac{\partial_1 s_n}{\partial s_1} + \\ &+ \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \frac{\partial S_2}{\partial s_n} \frac{\partial_1 s_n}{\partial s_2} + \dots = \frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} - \\ &- \frac{1}{\partial \varphi_n / \partial s_n} \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right). \end{aligned}$$

Я не касаюсь здесь общего случая, когда

$$S_1 = \frac{X_1}{X}, \quad S_2 = \frac{X_2}{X}, \quad \dots, \quad S_n = \frac{X_n}{X}$$

(X являются функциями s и t); решение для него снова определяется величиной

$$Z = \exp \left[\int \frac{dt}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} \dots \right) \right].$$

Тем не менее я предполагаю, что φ и S не содержат t . Кроме того, пусть будет

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} = 0.$$

Выполняя дифференцирование уравнения (20) по s_n , находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} &= -S_1 \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_1 \partial s_n} - \\ &- S_2 \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_2 \partial s_n} - \dots - S_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_n^2}, \end{aligned}$$

и, наконец,

$$\frac{d(\partial \varphi_n / \partial s_n)}{dt} = S_1 \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_1 \partial s_n} + S_2 \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_2 \partial s_n} + \dots + S_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial s_n^2};$$

отсюда получаем

$$\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} = \frac{d \log \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right)}{dt}. \quad (21)$$

Теперь мы будем обозначать через ∂_2 частное дифференцирование, при котором $s_1, s_2, \dots, s_{n-2}$ считаются независимыми, а s_{n-1} и s_n вследствие $\varphi_n = a_n$ и $\varphi_{n-1} = a_{n-1}$ рассматриваются как их функции. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial_2 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_2 S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_2 S_{n-2}}{\partial s_{n-2}} &= \frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} - \frac{1}{\frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}} \times \\ &\times \left(\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \right). \end{aligned}$$

Поскольку как φ_n , так и φ_{n-1} являются интегралами (1), то имеем тождественно

$$S_1 \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_1} + S_2 \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_2} + \dots + S_{n-1} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} = 0,$$

причем s_n согласно уравнению $\varphi_n = a_n$ нужно считать выраженным через $s_1, s_2, \dots, s_{n-1}$. Выполняя частное дифференцирование этого уравнения по s_{n-1} и снова рассматривая s_n как функцию $s_1, s_2, \dots, s_{n-1}$ (что будет отмечено обозначением ∂_1), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial_1 S_1}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} = -S_1 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_1 \partial s_{n-1}} - \\ - S_2 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_2 \partial s_{n-1}} - \dots - S_{n-1} \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}^2}. \end{aligned}$$

Далее имеем

$$\frac{d(\partial_1 \varphi_{n-1} / \partial s_{n-1})}{dt} = S_1 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_1 \partial s_{n-1}} + S_2 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_2 \partial s_{n-1}} + \dots + S_{n-1} \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}^2}.$$

Принимая во внимание все эти уравнения и уравнение (21), получаем

$$\frac{\partial_2 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_2 S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_2 S_{n-2}}{\partial s_{n-2}} = \frac{d \log \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \right)}{dt} = \frac{d \log \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \right)}{dt},$$

где

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}$$

представляет собой функциональный определитель

$$\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} - \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_n}.$$

В справедливости последнего уравнения убеждаемся, выражая

$$\partial_1 \varphi_{n-1} / \partial s_{n-1}$$

через частные производные, в которых все s рассматриваются как независимые. Уже очевидно, как следует продолжать доказательство; в итоге приходим к уравнению

$$\frac{\partial_{n-k} S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_{n-k} S_2}{\partial s_2} + \dots + \frac{\partial_{n-k} S_k}{\partial s_k} = \frac{d \log \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}} \right)}{dt}.$$

Здесь ∂_{n-k} обозначает дифференцирование, при котором $s_1, s_2, \dots, s_k$ должны рассматриваться как независимые, а $s_{k+1} \dots s_n$ как их функции в силу уравнений

$$\varphi_n = a_n \dots \varphi_{k-1} = a_{k+1}.$$

Но тогда частные производные формулы (19) должны пониматься точно так же; при этом эта формула превращается в

$$F(s_1, s_2, \dots, s_k) = F(s'_1, s'_2, \dots, s'_k) \left[1 + \delta t \frac{d \log \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k-1}}{\partial s_{k+1}} \right)}{dt} \right],$$

или, если значение величины под знаком логарифма, относящееся к моменту времени t , обозначить через Q , а к моменту t' — через Q' :

$$QF(s_1, s_2, \dots) = Q'F(s'_1, s'_2, \dots).$$

Рассуждая таким же образом для моментов времени

$$t + 2\delta t, t + 3\delta t \text{ и т. д.,}$$

убеждаемся, что выражение

$$QF(s_1, s_2, \dots, s_k)$$

является постоянным для всех моментов времени. Следовательно,

$$F(s_1, s_2, \dots) = C/Q.$$

Подставляя сюда вместо Q его значение, получаем

$$F(s_1, s_2, \dots, s_k) = \frac{C}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}}$$

Таким образом,

$$F(s_1, s_2, \dots, s_k) ds_1 ds_2 \dots ds_k = \frac{C ds_1 ds_2 \dots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} \quad (22)$$

представляет собой время, в течение которого переменные $s_1, s_2, \dots, s_k$, способные независимо принимать ряд непрерывно следующих друг за другом значений, в среднем находятся между границами (E). Поскольку мы знаем интегралы $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$, мы можем определить это время непосредственно, для этого вовсе не обязательно знать что-нибудь еще о характере изменения $s_1, s_2, \dots, s_k$.

Может оказаться, что при заданных $s_1, s_2, \dots, s_k$ величины $s_{k+1}, \dots, s_n$ определяются неоднозначно, т. е. принятым значениям $s_1 \dots s_k$ соответствует много систем значений $s_{k+1} \dots s_n$. В таком случае вероятность того, что $s_1, s_2, \dots, s_k$ находятся между границами (E), следует вычислять для каждой суммы значений отдельно, причем в формулу

(22) каждый раз нужно подставлять соответствующие значения $s_{k-1} \dots s_n$. После этого снова легко перейти от формулы (22) к формуле (17).

Если вместо одной имеется очень много систем точек, которые, однако, не взаимодействуют, то

$$M = \Phi(\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}) d\varphi_n \dots d\varphi_{k+1}$$

будет представлять собой число таких систем, для которых $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$ лежат между φ_n и $\varphi_n + d\varphi_n \dots$. Число тех систем, фазы движения которых, кроме того, определены еще тем условием, что $s_1, s_2, \dots, s_k$ лежат между границами (E), будет dN . Тогда, если отношение $dN:M$ ведет себя как $dt: \int dt$, получается распределение фаз движения, причем

$$dt = F(s_1, s_2, \dots) ds_1 ds_2 \dots ds_k.$$

Подставляя значение (22) для F и снова вводя $s_1, s_{n-1}, \dots, s_{k+1}$ вместо $d\varphi_n, d\varphi_{n-1}, \dots, d\varphi_{k+1}$, получаем, поскольку $\int dt$ также является функцией $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$,

$$dN = f(\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}) ds_1 ds_2 \dots ds_n,$$

что совпадает с формулой (17)

Возможно, будет не лишним пояснить эти выводы, носящие общий характер, с помощью уже упоминавшегося очень простого примера. Пусть материальная точка единичной массы с координатами x, y и компонентами скорости u, v движется в плоскости xy . Пусть далее она притягивается к началу координат силой

$$\frac{a}{r^2} - \frac{2b}{r^3}.$$

Положим

$$-\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} = \chi,$$

так что в нашем случае

$$s_1 = x, \quad s_2 = y, \quad s_3 = u, \quad s_4 = v.$$

Уравнения (1) сводятся к

$$\frac{dx}{dt} = u, \quad \frac{dy}{dt} = v, \quad \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \chi}{\partial x}, \quad \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial \chi}{\partial y}.$$

Те два интеграла, которые определяют u и v , будут иметь следующий вид:

$$\varphi_4 = \frac{u^2 + v^2}{2} + \chi = a_4, \quad \varphi_3 = yu - xv = a_3 \quad (23)$$

Однако x и y , вообще говоря, не связаны никаким соотношением, справедливым для всех моментов времени. Обозначим время, в течение

которого материальные точки в среднем находятся в элементе $dx dy$, через $f(x, y) dx dy$. Если задана точка плоскости с координатами x, y , в которой движущаяся точка находится в момент времени t , то тем самым задана и точка x', y' , в которой материальные точки находятся в момент времени $t + \delta t$. Я буду называть точку x', y' точкой, соответствующей точке x, y . Каждой точке элемента плоскости $dx dy$ тогда будет соответствовать некоторая определенная точка плоскости, а всему элементу плоскости $dx dy$ соответствует некоторый другой элемент плоскости $dx' dy'$ (который, впрочем, если δt является конечным, не обязательно является прямоугольным). Тогда

$$f(x', y') dx' dy' = f(x, y) dx dy,$$

поскольку всякий раз, когда движущаяся точка входит в $dx dy$, то по истечении δt она входит в $dx' dy'$, и точно так же ее выход из $dx' dy'$ всегда осуществляется на δt позже ее выхода из $dx dy$. Далее имеем

$$dx' dy' = \left(\frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial y'}{\partial y} - \frac{\partial x'}{\partial y} \frac{\partial y'}{\partial x} \right) dx dy.$$

Если δt бесконечно мало, то

$$x' = x + u \delta t, \quad y' = y + v \delta t,$$

отсюда

$$\frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial y'}{\partial y} - \frac{\partial x'}{\partial y} \frac{\partial y'}{\partial x} = 1 + \delta t \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right).$$

При дифференцировании $\partial u / \partial x$ и $\partial v / \partial y$ величины u и v вследствие уравнений (23) являются функциями x и y . Находя частные производные, получаем

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u^2 - x \frac{\partial \chi}{\partial x}}{xu + yv}, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{v^2 - y \frac{\partial \chi}{\partial y}}{xu + yv},$$

отсюда

$$1 + \delta t \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \frac{x' u' + y' v'}{xu + yv}.$$

Таким образом

$$(x' u' + y' v') f(x', y') = (xu + yv) f(x, y);$$

и поскольку это выполняется также и для моментов времени

$$t + 2\delta t, t + 3\delta t \dots,$$

то выражение

$$(xu + yv) f(x, y)$$

является постоянной. В действительности в данном специальном случае

$$\sum \pm \frac{\partial q_n}{\partial s_n} \frac{\partial q_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial q_{k+1}}{\partial s_{k+1}} = \frac{\partial q_1}{\partial v} \frac{\partial q_2}{\partial u} - \frac{\partial q_4}{\partial u} \frac{\partial q_3}{\partial v} = xu - yv,$$

поскольку в формуле (22) x , y , u и v должны рассматриваться как независимые. Таким образом, формула (22) тоже дает для времени, в течение которого точка в среднем находится в элементе $dx dy$, значение

$$f(x, y) dx dy = \frac{C dx dy}{xu + yv}.$$

Обозначим через r расстояние материальной точки от начала координат, через ρ — компоненту ее скорости в направлении r , так что $xu + yv = r\rho$. Отсюда согласно определению постоянной C

$$f(x, y) dx dy = \frac{dx dy / r\rho}{\iint \frac{dx dy}{r\rho}}.$$

Двойное интегрирование следует распространять на весь пробегаемый движущейся точкой участок плоскости. В данном простом случае можно без труда непосредственно вычислить полное время движения, а также время, в течение которого движущаяся точка находится в элементе $dx dy$. Их отношение действительно равно приведенному выше значению.

В качестве еще одного, более сложного примера возьмем случай, когда переменные $s_1, s_2, \dots, s_n$ являются координатами $x_1, y_1, x_2, \dots, y_l$ и компонентами $u_1, v_1, u_2, \dots, v_l$ скоростей l взаимодействующих между собой материальных точек, которые движутся в некоторой плоскости только под действием внутренних сил. В таком случае только уравнение живой силы

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{u^2 + v^2}{2} = a_n,$$

четыре уравнения движения центра тяжести

$$\varphi_{n-1} = \sum m x = a_{n-1}, \quad \varphi_{n-2} = \sum m y = a_{n-2},$$

$$\varphi_{n-3} = \sum m u = a_{n-3}, \quad \varphi_{n-4} = \sum m v = a_{n-4}$$

и принцип площадей

$$\varphi_{n-5} = \sum m (xv - yu) = a_{n-5}$$

должны иметь характер интегралов, обозначенных через $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{n-5}$, а переменные пробегают все возможные значения, совместимые с этими уравнениями; следовательно, все остальные интегралы принадлежат к категории обозначенных через $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$. Если мы выберем в качестве переменных, определяемых посредством этих шести уравнений, $x_1, y_1, u_1, v_1, u_2, v_2$, которые раньше назывались $s_n, s_{n-1}, \dots, s_{k+1}$, то функциональный определитель формулы (22) имеет вид

$$\sum \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_1} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial y_1} \dots \frac{\partial \varphi_{n-5}}{\partial v_2};$$

для него с учетом приведенного выше значения для φ с точностью до постоянного множителя получается выражение

$$(x_2 - x_1)(u_2 - u_1) + (y_2 - y_1)(v_2 - v_1).$$

Формула (22) дает, таким образом,

$$\frac{C dx_2 dy_2 \dots dy_\lambda du_3 dv_3 \dots dv_\lambda}{(x_2 - x_1)(u_2 - u_1) + (y_2 - y_1)(v_2 - v_1)}$$

для времени, в течение которого в среднем переменные

$$x_2, y_2, x_3, \dots, y_\lambda, u_3, v_3, u_4, \dots, v_\lambda$$

лежат между границами x_2 и $x_2 + dx_2$ и т. д. Если движение λ материальных точек происходит в пространстве и снова свойствами интегралов $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$ обладают только уравнения для центра тяжести, уравнения площадей и уравнение живой силы, то мы обозначим координаты центра тяжести через x, y, z , а компоненты его скорости через u, v, w . Вместо координат $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_\lambda$ и компонент скоростей $u_1, v_1, \dots, w_\lambda$ мы введем разности

$$x_1 - x = \xi_1, \quad y_1 - y = \eta_1 \dots u_1 - u = \alpha_1, \quad v_1 - v = \beta_1 \dots$$

Тогда уравнения для центра тяжести определяют шесть переменных x, y, z, u, v, w , а остальные переменные

$$\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{\lambda-1}, \alpha_1, \beta_1, \dots, \gamma_{\lambda-1}$$

связаны четырьмя уравнениями.

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{2} = a_n, \quad \varphi_{n-1} = \sum m (\eta\gamma - \xi\beta) = a_{n-1},$$

$$\varphi_{n-2} = \sum m (\xi\alpha - \xi\gamma) = a_{n-2}, \quad \varphi_{n-3} = \sum m (\xi\beta - \eta\alpha) = a_{n-3}.$$

Если рассмотреть $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2$ в качестве переменных $s_n, s_{n-1}, \dots, s_{k+1}$, определяемых этими уравнениями, то функциональный определитель формулы (22) сводится к виду

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial \alpha_1} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial \beta_1} \frac{\partial \varphi_{n-2}}{\partial \gamma_1} \frac{\partial \varphi_{n-3}}{\partial \alpha_2} = (\xi_1 \alpha_1 + \eta_1 \beta_1 + \xi_1 \gamma_1)(\eta_1 \xi_2 - \eta_2 \xi_1).$$

Пусть ранее введенные λ материальных точек снова движутся в пространстве, допустим, что действующие на них силы ведут себя так, что лишь уравнение живой силы

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} = a_n$$

обладает свойством интегралов, обозначенных через $\varphi_n, \varphi_{n-1}, \dots, \varphi_{k+1}$. Следовательно, переменные примут все значения, допустимые уравнением живой силы, что, естественно, не могло бы иметь места в случае исключительно внутренних сил. Далее выберем w_λ в качестве переменной, определяемой уравнением живой силы. Тогда в формуле (22) мы должны положить $k = n - 1$, вследствие чего функциональный определитель

Выполняя эти интегрирования в числителе и знаменателе, мы получим после подстановки для c_1 его значения из уравнения живых сил

$$dt_3 = \frac{\Gamma\left(\frac{3\lambda}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(\frac{3\lambda-3}{2}\right)} \sqrt{\frac{m_1^3}{2}} \frac{c_1^2 \left(a_n - \chi - \frac{m_1 c_1^2}{2}\right)^{\frac{3\lambda-5}{2}} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda dc_1}{\int \int \dots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}.$$

Еще раз интегрируя по c_1 от нуля до

$$\sqrt{\frac{2}{m_1} (a_n - \chi)},$$

мы получим выражение

$$dt_4 = \frac{(a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}{\int \int \dots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda} \quad (24)$$

для времени, в течение которого координаты в среднем лежат между границами (H) Средняя живая сила оказывается равной

$$\frac{m_1}{2} \bar{c}_1^2 = \int \frac{m_1 c_1^2}{2} dt_3 = \frac{1}{\lambda} \frac{\int \int \dots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}{\int \int \dots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}. \quad (25)$$

Она будет одинаковой для всех точек Среднее значение некоторой величины X , которая является функцией только координат, будет

$$\bar{X} = \int X dt_4. \quad (26)$$

Так, например, среднее значение силовой функции равно

$$\bar{\chi} = \int \chi dt_4 = \frac{\int \int \dots \chi (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}{\int \int \dots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}. \quad (27)$$

Отсюда, как само собой разумеется,

$$a_n = \bar{\chi} + \lambda \frac{m_1}{2} \bar{c}_1^2$$

Следовательно, также все приращение работы, содержащейся в системе, представляет собой сумму работ, израсходованных на увеличение средней живой силы и среднего потенциала

III. ВЫВОД ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ГАЗА ИЗ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК С ПОМОЩЬЮ ОДНОЙ ГИПОТЕЗЫ

Из уравнений, полученных в конце предыдущего раздела, мы можем, приняв одну гипотезу, применимость которой к нагретым телам мне представляется весьма вероятной, непосредственно подойти к тепловому равновесию многоатомных газовых молекул и даже к еще более общему случаю теплового равновесия произвольных тел, находящихся в соприкосновении с некоторой массой газа. Полная беспорядочность теплового движения и многообразие сил, которые действуют на тела извне, делают вероятным, что атомы этих тел вследствие движения, которое мы называем теплотой, пробегают все возможные положения и скорости, совместимые с уравнением живой силы, так что мы, следовательно, можем применить полученные выше уравнения к координатам и компонентам скоростей атомов нагретых тел.

Примем эту гипотезу. Тогда для того, чтобы рассчитать с помощью указанных формул тепловое равновесие тела, находящегося в соприкосновении с газом, нам нужно только допустить, что r из общего предполагаемого числа λ атомов принадлежат телу, а остальные — окружающей его массе газа.

Тогда χ имеет вид $\chi_1 + \chi_2$, причем χ_1 представляет собой функцию координат r атомов, а χ_2 — функцию координат остальных $\lambda - r$ атомов. Если мы далее проинтегрируем значение dt_4 , определяемое формулой (24), по всем значениям $x_{r+1}, y_{r+1}, \dots, z_\lambda$, то для времени, в течение которого $x_1, y_1, \dots, z_r$ в среднем лежат между x_1 и $x_1 + dx_1$ и т. д., а значит, и для времени, в течение которого в среднем атом m_1 находится в элементе объема $dx_1 dy_1 dz_1$, атом m_2 — в элементе объема $dx_2 dy_2 dz_2$ и т. д., мы получим значение

$$dt_5 = \frac{dx_1 dy_1 \dots dz_r \int \dots (a_n - \chi_1 - \chi_2)^{\frac{3\lambda}{2} - 1} dx_{r+1} dy_{r+1} \dots dz_\lambda}{\int \dots (a_n - \chi_1 - \chi_2)^{\frac{3\lambda}{2} - 1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}.$$

Если бы элементы объема $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2, \dots$ были расположены так, что χ_1 было бы равно нулю, то выражение для dt_5 перешло бы в

$$dt_6 = \frac{dx_1 dy_1 \dots dz_r \int \dots (a_n - \chi_2)^{\frac{3\lambda}{2} - 1} dx_{r+1} \dots dz_\lambda}{\int \dots (a_n - \chi_1 - \chi_2)^{\frac{5\lambda}{2} - 1} dx_1 dy_1 \dots dz_\lambda}.$$

Следовательно, существует производная

$$\frac{dt_5}{dt_6} = \frac{\int \dots (a_n - \chi_1 - \chi_2)^{\frac{3\lambda}{2} - 1} dx_{r+1} dy_{r+1} \dots dz_\lambda}{\int \dots (a_n - \chi_2)^{\frac{3\lambda}{2} - 1} dx_{r+1} dy_{r+1} \dots dz_\lambda}.$$

Пределы интегрирования для интеграла в знаменателе при неизменной форме функции χ_2 зависят только от a_n ; этот интеграл, следовательно, является функцией a_n . Пределы интегрирования для интеграла в числителе зависят точно таким же образом от $a_n - \chi_1$; они не содержат переменных, по которым производится интегрирование. Таким образом, последний интеграл является той же самой функцией от $a_n - \chi_1$. Полагая $a_n/\lambda = \rho$, где λ , естественно, представляет собой постоянное число атомов, мы получим, что интеграл в знаменателе является некоторой функцией от ρ , которую мы будем называть $F(\rho)$, интеграл в числителе будет такой же функцией от $\rho - (\chi_1/\lambda)$, т. е. функцией

$$F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)$$

Следовательно,

$$dt_5/dt_6 = F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)/F(\rho)$$

Пусть теперь λ очень велико. При этом r также может быть очень большим, оно лишь должно быть исчезающе малым по сравнению с λ . Тогда dt_5/dt_6 представляет собой некоторую конечную и непрерывную функцию от ρ и χ_1 , поскольку ρ и χ_1/r являются величинами порядка средней живой силы одного атома. Полагая

$$\frac{dt_5}{dt_6} = \psi(\rho, \chi_1),$$

получим

$$\psi(\rho, \chi_1) = \frac{F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)}{F(\rho)}. \quad (28)$$

Отсюда также имеем

$$\begin{aligned} \frac{F\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)} &= \psi\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}, \chi_1\right) = \psi_1, \\ \frac{F\left(\rho - \frac{3\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}\right)} &= \psi\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}, \chi_1\right) = \psi_2, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

$$\frac{F\left(\rho - \frac{\mu\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{\mu-1}{\lambda}\chi_1\right)} = \psi\left(\rho - \frac{\mu-1}{\lambda}\chi_1, \chi_1\right) = \psi_{\mu-1}.$$

Перемножение всех этих уравнений дает

$$\log F\left(\rho - \frac{\mu\chi_1}{\lambda}\right) - \log F(\rho) = \log \psi + \log \psi_1 + \log \psi_2 + \dots + \log \psi_{\mu-1}.$$

Полагая

$$\frac{\mu}{\lambda}\chi_1 = \chi_3,$$

получим

$$\log F(\rho - \chi_3) - \log F(\rho) = \lambda \log \Psi(\rho, \chi_3),$$

где Ψ опять-таки является конечной и непрерывной, если ρ и χ_3/r — величины порядка средней живой силы одного атома; следовательно, λ/μ — конечная величина. Таким образом,

$$F(\rho - \chi_3) = F(\rho) [\Psi(\rho, \chi_3)]^\lambda.$$

Будем теперь считать ρ постоянной и считать только χ_3 переменной. Положим

$$\rho - \chi_3 = \sigma, \quad F(\rho) = C, \quad \Psi(\rho, \rho - \sigma) = f(\sigma),$$

тогда последнее уравнение переходит в

$$F(\sigma) = C [f(\sigma)]^\lambda,$$

отсюда получается формула (28)

$$\Psi(\rho, \chi_1) = \left[\frac{f\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)}{f(\rho)} \right] = \left[1 - \frac{f'(\rho)}{f(\rho)} \frac{\chi_1}{\lambda} \right] = e^{\frac{f'(\rho)}{f(\rho)} \chi_1}$$

и, если $f'(\rho)/f(\rho)$ обозначить через h ,

$$dt_5 = C' e^{-h\chi_1} dx_1 dy_1 \dots dz_r.$$

Точно таким же образом можно найти также и время, в течение которого координаты r атомов лежат между x_1 и $x_1 + dx_1 \dots$, а их скорости — между c_1 и $c_1 + dc_1 \dots$; оно оказывается равным

$$C'' \exp \left[-h \left(\chi_2 + \sum \frac{mc^2}{2} \right) \right] c_1^2 c_2^2 \dots c_r^2 dx_1 dy_1 \dots dc_r.$$

Это уравнение должно выполняться, если принять нашу гипотезу для любого тела, находящегося в газе, а значит, также и для самой молекулы газа. В самом деле, легко убедиться, что оно совпадает с формулами, полученными в моей статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа». Мы, таким образом, достигли ре-

зультата, полученного там, гораздо более простым способом. Так как, однако, доказательство того, что выдвинутая в данном разделе гипотеза действительно выполняется для нагретых тел или даже справедлива вообще, еще не получено, то в указанной работе я пошел по более длинному, но зато не зависящему от этой гипотезы пути.

ДАЛЬНЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ГАЗА * [1]

Механическая теория теплоты предполагает, что молекулы в газе не покоятся, а находятся в состоянии оживленного движения. Следовательно, даже если состояние тела не изменяется, состояние движения отдельных молекул тела постоянно изменяется, и поэтому в любой момент времени различные молекулы занимают по отношению друг к другу различные положения. Тем не менее мы наблюдаем совершенно определенные законы поведения нагретых тел; это объясняется исключительно тем, что самые неупорядоченные события, когда они происходят одинаково часто, дают одно и то же среднее значение. Так как молекулы тела действительно крайне многочисленны и движутся очень быстро, то мы можем воспринимать только усредненные величины.

Закономерность этих средних величин можно сравнить с удивительным постоянством средних чисел, выводимых с помощью статистики для явлений, которые определяются совершенно не поддающимся учету взаимодействием многих факторов. Точно так же молекулы представляют собой множество частиц, имеющих различные состояния движения, и только благодаря тому, что в каждом определенном состоянии движения находится в среднем постоянное число молекул, свойства газа остаются неизменными. Определение средних величин составляет задачу теории вероятностей. Следовательно, проблемы механической теории тепла также представляют собой задачи теории вероятностей. Однако было бы ошибочно полагать, что механическая теория тепла страдает некоторой ненадежностью из-за того, что в ней используются теоремы исчисления вероятностей.

Не следует смешивать неполностью известный закон, справедливость которого, следовательно, является сомнительной, с полностью известным законом исчисления вероятностей; последний, как и результат любых других вычислений, есть необходимое следствие определенных предпосылок, и если предпосылки правильны, то закон подтверждается экспериментально путем проведения достаточно многочисленных наблюдений; именно так обстоит дело в механической теории тепла благодаря огромному числу молекул, содержащихся в телах. И только особен-

* Wien Ber., 1872, Bd 66, S 275—370 Пер О В Кузнецовой

но необходимо делать заключения с величайшей строгостью. Если желательно работать с точной теорией, а не предугадывать случайные значения тех или иных величин в теории газов, то необходимо прежде всего определить вероятности различных состояний, через которые данная молекула пройдет в течение длительного времени или которые различные молекулы примут в один и тот же момент времени. Иными словами, вычислить отношение числа той части молекул, состояния которых лежат в заданных границах, к общему числу молекул. Ранее Максвелл и я рассматривали эту проблему в нескольких статьях, однако полное ее решение не было получено.

Действительно, задача представляется очень трудной, когда каждая молекула состоит из нескольких материальных точек (атомов), так как не существует методов интегрирования уравнений движения даже для системы из трех атомов. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что эти вероятности могут быть получены без интегрирования уравнений движения. Ибо многие простые газовые законы указывают, что эти вероятности обладают весьма общими свойствами, независимыми от специальной природы газа, и эти общие свойства обычно могут быть получены из уравнений движения, без интегрирования их. Действительно, мне удалось найти решение для молекул газа, состоящих из произвольного числа атомов. Однако, для того чтобы составить наиболее полное представление о предмете, я начну с простейшего случая, когда каждая молекула представляется одной материальной точкой. Затем я рассмотрю общий случай; при этом расчеты совершенно одинаковы.

I. РАССМОТРЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ГАЗА

Представим себе, что пространство заполнено многочисленными молекулами газа, каждая из которых есть просто материальная точка. Каждая молекула движется большую часть времени по прямой линии с постоянной скоростью. Две молекулы начинают взаимодействовать друг с другом, только если они случайно окажутся очень близко друг к другу. Этот процесс, когда две молекулы взаимодействуют друг с другом, я называю соударением двух молекул, не имея в виду обязательно упругое соударение; сила, с которой взаимодействуют молекулы, во время соударения может быть совершенно произвольной. Даже если вначале скорости всех молекул были одинаковыми, с течением времени они сделаются различными.

В результате соударений скорости одних молекул возрастут, скорости других уменьшатся, так что в конце концов установится некое распределение скоростей молекул, которое больше не будет изменяться при соударениях. При этом распределении в общем могут встретиться все скорости, начиная с нулевой и до очень больших скоростей.

Число молекул, значения скоростей которых заключены между v и $v+dv$, мы обозначим $F(v)dv$. Функция F полностью определяет распределение скоростей. Для рассматриваемого нами случая одноатомных

молекул Максвелл уже получил для $F(v)$ значение $A v^2 e^{-B v^2}$, где A и B — постоянные, при этом вероятность различных скоростей представляется формулой, подобной формуле вероятности ошибок наблюдения в теории метода наименьших квадратов. Максвелл сам признал некорректным первое данное им доказательство этой формулы [2]. Позднее он дал весьма элегантное доказательство того, что коль скоро рассматриваемое распределение установится в газе, то оно не будет нарушаться столкновениями. Он также пытался доказать, что рассматриваемое распределение — единственное, обладающее этим свойством.

Но мне кажется, что последнее доказательство содержит ошибочное заключение¹.

Тем не менее все еще не доказано, что газ всегда будет приближаться к пределу найденному Максвеллом, независимо от начального состояния. Могут существовать и другие возможные пределы. Однако это доказательство легко получается методом, который я намереваюсь изложить и который имеет то преимущество, что он позволяет непосредственно рассматривать многоатомные молекулы; тем самым мы имеем дело с ситуацией, осуществляющейся в природе.

Я еще раз точно сформулирую проблему. Представим себе пространство R , в котором находится очень много молекул газа. Каждая молекула является просто материальной точкой, которая движется уже описанным нами образом. Большую часть времени она движется по прямой линии с постоянной скоростью. Две молекулы взаимодействуют, только если они приблизятся друг к другу. Закон сил, которые действуют во время столкновения, должен быть, конечно, известен. Однако я не буду

¹ Сначала Максвелл, собственно, должен был бы доказать, что число пар молекул, изменивших значение скоростей OA , OB на OA' , OB' , равно числу пар, изменивших скорости OA' , OB' на OA , OB , — тогда как в действительности Максвелл только обсуждает, верно ли, что молекула изменяет скорости OA на OA' столь же часто, как OA' на OA . Далее он доказывает, что если бы скорость OA изменялась на OA' чаще, чем наоборот, тогда OA' должна была бы изменяться на OA'' чаще, чем OA'' на OA' на то же количество, что и OA' на OA , ибо в противном случае число молекул со скоростью OA' не могло бы остаться постоянным. Однако в действительности можно только заключить, что существует одна или несколько скоростей OA'' , OA''' и т. д., в которые OA преобразуется чаще, чем обратно. Для того чтобы окончательно доказать, что скорость молекулы OA не может изменяться на OA' чаще, чем OA' на OA , Максвелл говорит, что в противном случае существовал бы периодический цикл скоростей OA , OA' , OA'' , ..., OA , которые бы чаще изменялись в одном направлении, чем в противоположном. Но это невозможно, так как нет причины, по которой молекула предпочла бы проходить этот цикл в одном направлении, а не в другом. Однако последнее утверждение представляется мне из числа тех, которые как раз следовало бы доказать, а не выдвигать как уже установленные. Так как, если мы считаем уже доказанным, что скорость молекулы OA изменяется на OA' так же часто, как и OA' на OA , в таком случае, конечно, не существует причины, по которой этот цикл предпочтительнее проходил бы в одном направлении, чем в другом. Наоборот, если мы предположим, что неизвестно, верна ли теорема, требующая доказательства, тогда тот факт, что скорость молекулы OA меняется на OA' с большей вероятностью, чем OA' на OA ; OA' меняется на OA'' с большей вероятностью, чем наоборот, и т. д., определял бы собой причину, по которой цикл проходил бы в одном направлении с большей вероятностью, чем в другом. Эти два процесса больше не являлись бы идентичными. Тогда нельзя было бы заключить, что они априори имеют равную вероятность.

делать каких-либо ограничивающих предположений относительно закона сил. Возможно, две молекулы отскакивают друг от друга, подобно упругим шарам; возможно, существует какой-либо другой закон. Что касается стенок сосуда, содержащего газ, то я предполагаю, что молекулы отражаются от них, подобно упругим шарам. Любой произвольный закон сил приводил бы к тем же самым результатам. Однако это специальное предположение относительно стенок сосуда упрощает рассмотрение вопроса. Теперь поставим перед собой следующую задачу: предположим, что в начальный момент ($t=0$) положение, значение и направление скорости каждой молекулы заданы. Спрашивается, каковы будут положение, величина и направление скорости каждой молекулы по истечении некоторого времени t ? Так как форма сосуда R и закон сил при соударении заданы, эта задача полностью определена. Ясно, однако, что в общем случае она не является разрешимой.

Решение будет проще, если вместо этой общей проблемы мы рассмотрим более специальный случай. Мы примем во внимание только два обстоятельства, вытекающие из природы изучаемого объекта. Прежде всего ясно, что по истечении длительного времени все направления скорости молекулы одинаково вероятны. Так как задача состоит в определении распределения скоростей, которое установится по прошествии длительного времени, то мы можем предположить, что уже с самого начала все направления скорости равновероятны. В самом общем случае мы приходим к тому же конечному распределению состояний, как и в этом специальном случае. Таково первое ограничение, которое мы принимаем. Второе состоит в том, что начальное распределение скоростей однородно. Далее, я должен разъяснить, что я подразумеваю под выражением „однородное распределение скоростей”. Как станет ясно из дальнейшего, удобнее было бы использовать живую силу молекулы, чем ее скорость. Сейчас мы это сделаем. Пусть x означает кинетическую энергию нашей молекулы газа, так что $x = mv^2/2$. R — полный объем, в котором заключен рассматриваемый нами газ. Внутри объема R выделим меньший объем и обозначим его r , причем форма r совершенно произвольна, а его объем равен единице. Предположим, что в объеме r находится очень большое число молекул, т. е. его размеры велики по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами; в этом предположении не содержится никакого реального ограничения, так как мы можем произвольно выбирать единицу объема. Число молекул в объеме r , живая сила которых в момент времени t заключена между x и $x+dx$, я обозначу через $f(x, t)dx$. В общем случае это число будет зависеть от того, в каком месте объема R я выделю r . Например, может оказаться, что быстрые молекулы находятся в правой части R , а медленные — в левой. В таком случае число $f(x, t)dx$ будет различным в зависимости от того, в правой или в левой части R располагается r . В противном случае, когда $f(x, t)dx$ имеет одно и то же значение в определенный момент времени независимо от того, где находится r в объеме R , я говорю, что распределение живой силы однородное. Другими словами, молекулы, обладающие различными живыми силами,

равномерно перемешаны. Быстрые молекулы не сосредоточены справа, а медленные — слева (или наоборот). Ясно, что по прошествии длительного времени распределение живой силы останется однородным, ибо все области газа равноправны. Стенки не нарушают этой однородности, так как молекулы отражаются от них, подобно упругим сферам; они отражаются от стенки подобно тому, как если бы пространство по другую сторону от стенки было заполнено другим газом, имеющим такие же свойства, как и изучаемый нами. Следовательно, мы можем предположить, что распределение скоростей уже с самого начала однородно. Это предположение, а также предположение о равной вероятности всех направлений скорости в начальный момент времени составляют два ограничения, при которых мы будем рассматривать проблему. Ясно, что эти два условия будут выполняться для всех последующих моментов времени и состояние газа в момент времени t будет полностью определяться функцией $f(x, t)$. Если нам известно состояние газа в начальный момент времени, т. е. $f(x, 0)$, то нужно определить состояние, образовавшееся по прошествии произвольного времени t , т. е. $f(x, t)$. Мы будем рассуждать, как обычно в подобных случаях. Сначала вычислим, насколько изменится функция $f(x, t)$ за очень малое время τ ; таким образом получим дифференциальное уравнение в частных производных для функции $f(x, t)$, которое затем нужно будет проинтегрировать так, чтобы для $t=0$ получить значение $f(x, 0)$.

Таким образом, перед нами стоит двойная задача: во-первых, получить дифференциальное уравнение в частных производных и, во-вторых, проинтегрировать его.

Обратимся к первой проблеме. Функция $f(x, t)dx$ есть число молекул в единице объема, живая сила которых в момент t заключена между x и $x+dx$. До тех пор, пока молекула не соударяется с другими молекулами, ее живая сила не изменяется. Если бы не было соударений, число молекул, живая сила которых лежит между x и $x+dx$, а также $f(x, t)$ не изменялось бы; эта функция изменяется только в результате соударений. Если мы хотим определить, как изменится эта функция за очень малое время τ , мы должны рассмотреть соударения за это время. Пусть до соударения двух молекул живая сила одной из них заключена между значениями x и $x+dx$, а другой — между x' и $x'+dx'$. Этим, разумеется, природа соударения еще никоим образом полностью не определена. В зависимости от того, центральное ли соударение или в большей или меньшей степени скользящее, живая сила одной из соударяющихся молекул может принять различные значения после соударения. Предположим, что после соударения она лежит между ξ и $\xi+d\xi$; тогда живая сила второй молекулы после соударения определена. Если мы обозначим ее ξ' , тогда в соответствии с принципом сохранения живой силы

$$x+x'=\xi+\xi'; \quad (1)$$

сумма живых сил двух молекул одна и та же до и после соударения. Теперь мы можем представить пределы, между которыми лежат переменные, характеризующие соударения, следующей схемой.

	a	b	
До соударения	$x, x + dx$	$x', x' + dx'$	(A)
После соударения	$\xi, \xi + d\xi$		

Живая сила одной из сталкивающихся молекул записана в колонке, обозначенной a , а другой — в колонке, обозначенной b .

Спросим, сколько соударений происходит в единице объема за время τ , таких, что живые силы соударяющихся молекул лежат в пределах, показанных в схеме (A)? Обозначим число этих соударений через dn . Правильно определить dn можно, только рассмотрев относительную скорость двух молекул. Так как расчеты, хотя и утомительные, но отнюдь не трудные, не представляют особого интереса, а результат их столь элементарен, что почти очевиден, я просто приведу его. Он состоит в следующем: во-первых, это число dn пропорционально времени τ ; чем больше τ , тем больше произойдет соударений рассматриваемого вида, если же τ очень мало, то состояние газа не изменится заметным образом за время τ . Во-вторых, dn пропорционально величине $f(x, t)dx$; это действительно так, потому что dn — число молекул в единице объема, живая сила которых лежит между x и $x+dx$; чем больше содержится таких молекул в единице объема, тем чаще они сталкиваются. В-третьих, dn пропорционально $f(x', t)dx'$, ибо все, что справедливо для одной соударяющейся молекулы, справедливо также и для другой.

Произведение этих трех величин следует еще умножить на некий множитель пропорциональности, который, как это легко видеть, должен быть бесконечно малым, порядка $d\xi$. В общем случае этот множитель должен зависеть от природы соударения и, следовательно, от x, x' и ξ . Чтобы отразить эту зависимость, мы запишем множитель пропорциональности в виде $d\xi\psi(x, x', \xi)$ и окончательно имеем [3]

$$dn = \tau f(x, t) dx f(x', t) dx' d\xi \psi(x, x', \xi). \quad (2)$$

Этот результат получен с помощью точного рассмотрения процесса соударения; это рассмотрение дает, конечно, также и функцию ψ , коль скоро задан закон сил, ибо ψ зависит от закона сил. Так как пока не требуется знание этой функции ψ , то было бы излишним определять ее здесь. Теперь в выражении (2) для dn положим x постоянным и проинтегрируем по всем возможным значениям x' и ξ , т. е. по ξ от 0 до $x+x'$, а по x' от 0 до бесконечности. Результат этого интегрирования таков:

$$\int dn = \tau f(x, t) dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Так как x — константа в обоих интегралах, мы можем внести $f(x, t)$ под знак интеграла и получим ²

$$\int dn = \tau dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi. \quad (3)$$

² Вместо того чтобы на самом деле записывать пределы определенного интеграла, можно определить их другими способами, например неравенствами. В определенном

Что представляет собой величина $\int dn$? Примем x постоянной. Живая сила одной молекулы до соударения находится в пределах x и $x+dx$. Мы должны проинтегрировать по всем остальным переменным. Поэтому на все остальные переменные не налагается никаких ограничительных условий. Следовательно, $\int dn$ — это как раз число соударений, происходящих в единице объема за время τ , перед которыми живая сила одной из молекул лежит в пределах x , $x+dx$. При каждом таком соударении молекула теряет эту живую силу, так что в результате соударения число молекул, кинетическая энергия которых заключена в пределах x и $x+dx$, уменьшается на единицу³. В целом в течение времени τ в единице объема будут происходить $\int dn$ таких соударений. Следовательно, число таких молекул должно уменьшиться на $\int dn$.

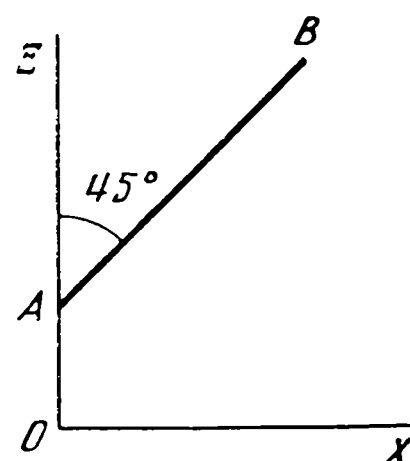


Рис. 1

Однако число молекул в единице объема, живая сила которых в момент времени t лежит между x и $x+dx$, как мы знаем, равна $f(x, t)dx$; за время τ в результате только что рассмотренных соударений это число уменьшается на dn , следовательно, мы должны вычесть $\int dn$ из $f(x, t)dx$.

в интеграле формулы (3) x следует положить константой. Переменными интегрирования являются x' и ξ , они могут принимать только положительные значения, включая нуль, так как ими обозначаются живые силы, должно быть также $x+x'-\xi \geq 0$, так как $x+x'-\xi$ — живая сила второй молекулы после соударения. С другой стороны, ясно, что все положительные x' и ξ , для которых выражение $x+x'-\xi$ также оказывается положительным, соответствуют возможным столкновениям и, следовательно, лежат в пределах интегрирования. Поэтому три неравенства

$$x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x+x'-\xi \geq 0 \quad (3a)$$

также определяют пределы интеграла в формуле (3). Здесь нами рекомендуется этот метод определения пределов интегрирования, так как часто он значительно сокращает вычисления.

Третий метод определения пределов — геометрический (рис. 1). Выразим переменные интегрирования в прямоугольных координатах и определим область, по которой следует интегрировать. Если мы будем откладывать переменную x' на оси абсцисс OX' , а ξ — на оси ординат $O\xi$, тогда область интегрирования получается, если взять $OA=x$ и продолжить линию AB в бесконечность под углом 45° к координатным осям. Бесконечная трапеция $X'OAB$ и есть область интегрирования. Такой метод представления пределов имеет преимущество наглядности.

³ Мы здесь исключили такие соударения, при которых и после соударения живая сила одной или даже обеих молекул оказывается в пределах x , $x+dx$. Легко видеть, что число таких соударений (так же, как и число таких, в которых до соударения живая сила обеих молекул лежит в пределах x , $x+dx$), когда обе молекулы одновременно теряют эту живую силу, является бесконечно малой величиной более высокого порядка, и поэтому этими соударениями можно пренебречь. Те соударения, которые мы некорректно исключили, тем не менее должны содержаться в $\int dn$ и, следовательно, должны быть снова добавлены каким-нибудь способом.

До сих пор мы рассматривали только такие соударения, в результате которых живая сила молекулы, лежащая между x и $x+dx$, уменьшалась, так что $f(x, t)dx$ уменьшается. Теперь мы должны рассмотреть такие соударения, в результате которых молекула приобретает эту живую силу, так что $f(x, t)dx$ благодаря этому возрастает.

Если мы обозначим число этих последних столкновений через $\int dv$, то $\int dv$ следует прибавить к $f(x, t)dx$; в сумме

$$f(x, t)dx - \int dn + \int dv \quad (4)$$

первый член есть число молекул в единице объема, живая сила которых в момент времени t заключена между значениями x и $x+dx$; из этого числа вычитается число молекул, живая сила которых за время τ уменьшилась, и прибавляется число молекул, которые за время τ приобретают эту живую силу. Ясно, что в результате получается число молекул, которые имеют эту живую силу в момент времени $t+\tau$, т. е. $f(x, t+\tau)dx$. Таким образом, мы получаем

$$f(x, t+\tau)dx = f(x, t)dx - \int dn + \int dv. \quad (5)$$

Теперь мы должны определить $\int dv$, это есть число соударений в единице объема за время τ , в результате которых живая сила молекулы оказывается лежащей в пределах x и $x+dx$. Поэтому нужно выбрать какое-нибудь другое обозначение для живой силы до соударения. Тогда пусть dv — число соударений, которые происходят в единице объема за время τ , таких, что до столкновения живая сила одной из молекул лежит между u и $u+du$, а другой — между v и $v+dv$. А после столкновения живая сила одной из молекул оказывается в пределах x и $x+dx$.

Живую силу другой молекулы после столкновения, конечно, можно определить. Следовательно, dv есть число столкновений, которые согласно схеме, обозначенной ранее (A), характеризуются следующей схемой.

	a	b	
До столкновения	$u, u+du$	$v, v+dv$	(B)
После столкновения	$x, x+dx$		

Очевидно, что соударения, рассматриваемые сейчас, отличаются от соударений, характеризующихся схемой (A), только различными буквенными обозначениями живых сил до и после соударения. Следовательно, dv — число столкновений, рассматриваемых теперь, можно найти прямо из выражения для dn , рассмотренного ранее, просто заменив обозначения переменных. Так, мы должны написать соответственно (как легко увидеть из сравнения обеих схем)

$$\begin{aligned} u \text{ вместо } x, \quad v \text{ вместо } x', \quad x \text{ вместо } \xi, \\ du \text{ вместо } dx, \quad dv \text{ вместо } dx', \quad dx \text{ вместо } d\xi. \end{aligned} \quad (C)$$

Число рассмотренных ранее соударений обозначено $\int dn$ и определяется уравнением (2). Прделав замену (С), получим dv . Итак,

$$dv = \tau f(u, t) du f(v, t) dv dx \psi(u, v, x).$$

Снова положим x константой и проинтегрируем по всем возможным значениям переменных u и v . Получим

$$\tau dx \int \int f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv$$

— число соударений в единице объема за время τ , в результате которых живая сила одной из молекул приобретает значения, лежащие между x и $x+dx$ (интегрирование выполняется по всем возможным значениям всех других переменных). Таким образом, это есть число столкновений, при которых одна из молекул приобретает живую силу, заключенную между x и $x+dx$, иными словами, это как раз есть число, которое раньше мы обозначили $\int dv$ ⁴. Итак, мы имеем

$$\int dv = \tau dx \int \int f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv. \quad (6)$$

Теперь возникает вопрос о пределах двойного интеграла⁵.

⁴ Можно подумать, что мы забыли соударения, после которых живая сила второй сталкивающейся молекулы лежит между x и $x+dx$. Пусть для такого столкновения $u=u_1$, $v=v_1$. Так как мы интегрируем по всем возможным значениям u и v , то также включили в интеграл и соударения, для которых $u=u_1$ и $v=v_1$, а живая сила первой молекулы лежит между x и $x+dx$; однако мы боимся, что существует ситуация, которую мы не приняли во внимание. А именно, мы не различаем, какую молекулу мы называем первой, а какую второй. Все такие столкновения будут учтены в нашем интеграле, если мы просто напишем u вместо v и наоборот. Если мы хотим добавить второй интеграл, содержащий соударения, после которых живая сила второй молекулы принимает значения, лежащие между x и $x+dx$, тогда нам не следует переставлять в двойном интеграле u и v , т. е. интегрировать по v от нуля (или от $x-u$ соответственно) до u , затем по u от нуля до бесконечности. Не следует только дважды считать соударения, когда живая сила обеих молекул после соударения принимает значения, лежащие между x и $x+dx$. Однако это не приведет к ошибке, так как число таких соударений — бесконечно малая более высокого порядка.

⁵ Если мы определим пределы по методу, указанному в сноске 2, то получим неравенства, определяющие пределы

$$u \geq 0, \quad v \geq 0, \quad u+v-x \geq 0$$

Введем теперь произвольные новые переменные p, q , тогда, как известно,

$$dp dq = \sum \pm \frac{dp}{du} \frac{dq}{dv} du dv.$$

В специальном случае, когда $p=u+v-x$, $q=u$, функциональный определитель равен единице (его, конечно, следует брать положительным); кроме того, в этом специальном случае

$$v=p+x-q.$$

Следовательно, уравнение (6) принимает вид

$$\int dv = \tau dx \int \int f(q, t) f(p+x-q, t) \psi(q, p+x-q, x) dp dq.$$

Когда $u > x$, v принимает все возможные значения от нуля до бесконечности; но если $u < x$, то v не может быть меньше, чем $x - u$, так как в противном случае выражение $u + v - x$, представляющее собой живую силу второй молекулы после соударения, окажется отрицательным. Поэтому, если $u < x$, то v принимает значения от $x - u$ до бесконечности. Следовательно, интеграл по u должен быть разбит на две части: первая — от нуля до x , вторая — от x до бесконечности. В первом интеграле интегрировать по v надо от $x - u$ до бесконечности, а во втором — от нуля до бесконечности. Тогда после правильного определения пределов интегрирования выражение (6) принимает вид

$$\int dv = \tau dx \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv + \\ + \tau dx \int_x^{\infty} \int_0^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv. \quad (7)$$

Введем теперь вместо v новую переменную

$$w = u + v - x, \quad (8)$$

так что $v = x + w - u$. Так как x и u нужно считать постоянными при интегрировании по v , то из формулы (8) $dw = dv$.

Записав правильные пределы для интеграла по w , получаем

$$\int dv = \tau dx \int_0^x \int_0^{\infty} f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) du dw + \\ + \tau dx \int_x^{\infty} \int_{u-x}^{\infty} f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) du dw. \quad (9)$$

Так как эти интегралы представляют собой простое суммирование числа соударений, мы можем без труда поменять порядок интегрирования. Тогда первый двойной интеграл в формуле (9) принимает вид

$$\int_0^{\infty} \int_0^x f(u, t) f(x + w - u, t) \psi(u, x + w - u, x) dw du. \quad (10)$$

Неравенства, определяющие пределы, таковы

$$q \geq 0, \quad p + x - q \geq 0, \quad p \geq 0.$$

Теперь мы можем обозначить переменные в интеграле, как нам удобно, используя те же обозначения и в неравенствах. Если мы заменим буквы p, q на x', ξ , то получим

$$\int dv = \tau dx \int \int f(\xi, t) f(x + x' - \xi, t) \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx' d\xi.$$

Пределы определяются неравенствами

$$x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0,$$

т. е. неравенствами (3а), которые определяют пределы в уравнении (3). Если мы напишем соответствующие пределы в интеграле, то последняя формула согласуется с уравнением (11), которое, таким образом, было получено здесь более коротким путем.

Для второго интеграла определение новых пределов интегрирования не так просто. Сделаем это путем геометрического рассмотрения (рис. 2). Отложим значение u на оси абсцисс OU , а значение w на оси ординат OW ; x при интегрировании не изменяется. Пусть $OA=x$, проведем через A две бесконечные линии. AB , параллельную OW , и AC под углом 45° к осям координат. Во втором двойном интеграле формулы (9) нужно интегрировать по u от x до ∞ , т. е. от точки A до бесконечности, а по w от $u-x$ до ∞ , т. е. от прямой AC до ∞ . Интегрирование в двойном интеграле нужно распространить на неограниченный треугольник, заштрихованный на рис. 2. Теперь легко определить пределы, если мы хотим проинтегрировать сначала по u , а затем по w . Для данного w , например $w=OD$, необходимо проинтегрировать по u от E до F , т. е. от x до $x+w$. Интегрирование по w ведется от нуля до бесконечности. Таким образом, второй двойной интеграл в (9) принимает вид

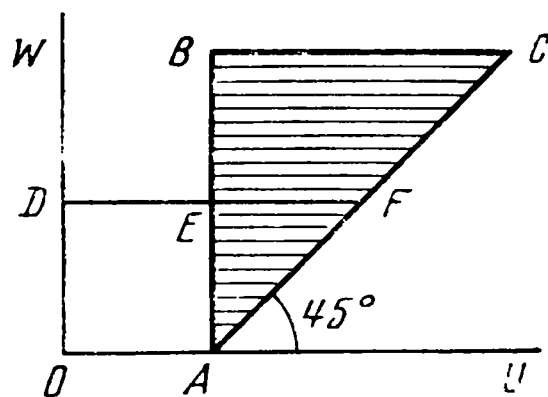


Рис. 2

$$\int_0^\infty \int_x^{x+w} f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

Теперь объединим его с первым членом (10) в один двойной интеграл. (Кстати, первый член представляет интегрирование по бесконечному прямоугольнику $WOAB$ нашего рисунка.) В результате получим

$$\int dv = \tau dx \int_0^\infty \int_0^{x+w} f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

Для того чтобы придать этому выражению вид, аналогичный выражению (3) для $\int dn$, я заменю w на x' , а u на ξ . Как хорошо известно, в определенном интеграле переменные, по которым производится интегрирование, можно обозначать любыми буквами, лишь бы не изменялись пределы. Тогда мы получим

$$\int dv = \tau dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi. \quad (11)$$

Прежде чем подставить найденные для $\int dn$ и $\int dv$ значения в уравнение (5), несколько преобразуем это уравнение. Разложим его левую часть по теореме Тейлора:

$$f(x, t) dx + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \tau dx + A\tau^2 dx = f(x, t) dx - \int dn + \int$$

где A есть некая конечная величина; тогда

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{\int dv}{\tau dx} - \frac{\int dn}{\tau dx} - A\tau.$$

Подставив значения (3) и (11) для $\int dn$ и $\int dv$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = & \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi - \\ & - \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi - A\tau. \end{aligned}$$

Так как все члены, кроме $A\tau$, конечны, то величиной $A\tau$ можно пренебречь. Далее, два интеграла можно объединить в один, так как переменные интегрирования и пределы у них одинаковы. Тогда мы получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = & \int_0^\infty \int_0^{x+x'} [f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) - \\ & - f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi)] dx' d\xi. \end{aligned} \quad (12)$$

Это искомое дифференциальное уравнение в частных производных, которое определяет закон изменения функции f . Подвергнем его еще одному преобразованию, для чего используем свойства функции ψ , справедливые при любых x, x' и ξ , выраженные следующими двумя уравнениями:

$$\psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x+x'-\xi), \quad (13)$$

$$\sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) = \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x), \quad (14)$$

в которых, конечно, все корни должны быть взяты с положительным знаком; ψ также существенно положительная величина. Первое из этих двух уравнений доказать легко. Пусть dn' — число соударений, которые происходят в единице объема за очень малый интервал времени (обозначенный ранее τ), таких, что до соударения живая сила первой молекулы лежит между x' и $x'+dx'$, второй — между x и $x+dx$; а после соударения живая сила первой молекулы заключена между $x+x'-\xi-d\xi$ и $x+x'-\xi$, т. е. соударение характеризуется следующей схемой.

	a	b	
До соударения	$x', x'+dx'$	$x, x+dx$	(D)
После соударения	$x+x'-\xi-d\xi, x+x'-\xi$		

Тогда dn' можно найти из выражения, ранее полученного для dn , простой подстановкой значений переменных. Действительно, сравни-

вая схемы (D) и (A), видим, что можно написать

$$\begin{aligned} x' \text{ вместо } x, \quad x \text{ вместо } x', \quad x+x' - \xi - d\xi \text{ вместо } \xi, \\ dx' \text{ вместо } dx, \quad dx \text{ вместо } dx'. \end{aligned}$$

Проделав такую подстановку в уравнении (2), получим

$$dn' = \tau f(x', t) dx' f(x, t) dx d\xi \psi(x', x, x+x' - \xi - d\xi). \quad (15)$$

Однако если живая сила одной молекулы после соударения лежит в пределах $x+x' - \xi - d\xi$ и $x+x' - \xi$, то живая сила другой лежит между ξ и $\xi + d\xi$. Такое соударение характеризуется следующей схемой.

	a	b
До соударения	$x', x' + dx'$	$x, x + dx$
После соударения		$\xi, \xi + d\xi$

Теперь ясно, что это точно такое же соударение, как и характеризуемое схемой (A). Далее, безразлично, какую молекулу я называю первой (a), а какую — второй (b). Если два рода соударений являются одинаковыми, то числа этих соударений равны, отсюда $dn = dn'$. Приравняв выражения (2) и (15) и сократив общие множители, получим

$$\psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x+x' - \xi - d\xi).$$

Здесь ψ не может быть прерывной, поэтому дифференциалом $d\xi$ можно пренебречь по сравнению с конечными величинами, и мы получаем уравнение (13). Доказать уравнение (14) гораздо труднее. Доказательство, правда несколько иное, впервые дал Максвелл, затем я обобщил его и показал, что это уравнение есть частный случай принципа последнего множителя Якоби; поэтому здесь я не буду приводить это доказательство, а предположу, что оно известно. Отмечу только, что при доказательстве предполагается, что между двумя материальными точками действует сила, зависящая от расстояния между ними, направленная по линии их центров, и что действие равно противодействию. Эти предположения — необходимое условие справедливости последующих вычислений. Учитывая (14), вынесем ψ как общий множитель за квадратные скобки в уравнении (12) и получим [4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x' - \xi, t)}{\sqrt{x+x' - \xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi. \quad (16) \end{aligned}$$

Это и есть основное уравнение для изменения функции $f(x, t)$. Отмечу еще раз, что корни нужно взять с положительными знаками и что ψ и f — существенно положительные величины. Положим

$$f(x, t) = C \sqrt{x} e^{-hx}, \quad (16a)$$

где C и h — постоянные, так что

$$f(x', t) = C \sqrt{x'} e^{-hx'}, \quad f(\xi, t) = C \sqrt{\xi} e^{-h\xi},$$

$$f(x + x' - \xi, t) = C \sqrt{x + x' - \xi} e^{-h(x + x' - \xi)},$$

тогда выражение в квадратных скобках в уравнении (16) обращается в нуль, следовательно, $\partial f(x, t)/\partial t = 0$. Это есть не что иное, как воспроизведенное нами максвелловское доказательство. Если в какой-либо момент времени распределение состояний описывается формулой (16а), тогда $\partial f(x, t)/\partial t = 0$, т. е. такое распределение в дальнейшем со временем не меняется. Это, и ничто другое, было доказано Максвеллом. Мы дадим более общее рассмотрение этой проблемы. Предположим, что распределение живой силы вначале совершенно произвольное, и зададимся вопросом, как оно изменится с течением времени. Его изменение определяется уравнением в частных производных (16). Как мы увидим ниже, это уравнение в частных производных можно преобразовать в систему обыкновенных дифференциальных уравнений, если заменить двойные интегралы суммой очень многих членов. Действительно, хорошо известно, что такой двойной интеграл есть не что иное, как сокращенная запись суммы бесконечно большого числа членов. Кроме того, для системы обыкновенных дифференциальных уравнений методы решений являются наглядными. Однако я не сразу сделаю замену интегрирования суммированием, так как эта процедура не является необходимой для доказательства нашей теоремы, которое можно провести в символах интегрального исчисления. Только с целью лучшего понимания в конце мы воспользуемся формулами суммирования. Докажем сначала теорему, которая лежит в основе нашего теперешнего исследования, а именно: теорема эта состоит в том, что величина

$$E = \int_0^{\infty} f(x, t) \left\{ \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] - 1 \right\} dx \quad (17)$$

никогда не может возрасти, если функция $f(x, t)$, стоящая под знаком определенного интеграла, удовлетворяет дифференциальному уравнению (16). Правую часть формулы (17) интегрируют по x от 0 до ∞ , таким образом x исчезнет из выражения E , и E есть функция только от t . Так как t не входит в пределы интеграла, то производную по времени dE/dt получаем, дифференцируя по t величину, стоящую под знаком интеграла, положив x константой. Это очень простое дифференцирование дает

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dx.$$

Предположим, что $f(x, t)$ удовлетворяет уравнению (16). Подставив сюда выражения для $\partial f(x, t)/\partial t$ из уравнения (16), получим

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Так как при интегрировании по x' и ξ величина x считается постоянной, то мы можем внести логарифм под знаки двух следующих интегралов и написать

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \quad (18)$$

Действительный смысл преобразования, которое мы собираемся сейчас проделать с этим выражением, станет полностью ясным, лишь когда мы заменим интеграл суммой. Тогда станет очевидным, что все последующие преобразования интеграла — не что иное, как изменение порядка суммирования, а также станет ясно, почему эти изменения порядка суммирования необходимы. Я, однако, не стану здесь обсуждать это больше, а по возможности скорее перейду к доказательству искомой теоремы, согласно которой E не может возражать. В формуле (18) мы можем проинтегрировать сначала по x' , а потом по x ⁶, тогда получим

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' dx d\xi,$$

или, когда мы подставим вместо $\psi(x, x', \xi)$ ее значение из уравнения (13)

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, x+x'-\xi) dx' dx d\xi.$$

⁶ То, что изменение порядка интегрирования безусловно допустимо, следует уже из того, что мы могли бы вывести уравнения (20), (22) и (23) таким же образом, как получили (18). Мы избрали такой путь преобразований, чтобы вывод, которым мы получили уравнение (18), не повторялся четырежды. Далее, то, что из за разрывности подынтегрального выражения дифференцирование под знаком интеграла недопустимо, не нарушает доказательства, приведенного в тексте; это можно показать, исключив из всего пространства, по которому производится интегрирование в уравнениях (18), (20), (22) и (23), очень тонкую полоску во всех тех местах, где одна из величин s , s' , σ или σ' принимает значение нуль или бесконечность. С помощью теоремы Тейлора можно доказать, что сумма членов, исключенных таким образом из величины $4(dE/dt)$, не будет положительной, если ни одна из этих величин не приближается неограниченно близко к месту разрыва.

Оставим теперь переменные x' и x неизменными, а вместо ξ введем новую переменную $\xi' = x + x' - \xi$, так что $\xi = x + x' - \xi'$, $d\xi = -d\xi'$. Тогда имеем

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{x+x'}^0 \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(x + x' - \xi', t)}{V\overline{x + x' - \xi'}} \frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ \times \sqrt{x x'} \psi(x', x, \xi') dx' dx d\xi',$$

или после перемены знака и пределов в первом интеграле

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} \frac{f(x + x' - \xi', t)}{V\overline{x + x' - \xi'}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ \times \sqrt{x x'} \psi(x', x, \xi') dx' dx d\xi'. \quad (19)$$

Теперь тройной интеграл построен таким же образом, как и в уравнении (18), только переменные, по которым необходимо интегрировать, обозначены по-другому. Это только кажущееся различие. Переменные интегрирования в определенном интеграле можно обозначать как угодно, лишь бы пределы оставались теми же самыми. Следовательно, в уравнении (19) мы можем написать ξ вместо ξ' и переставить буквы x и x' . После чего получим

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x + x' - \xi, t)}{V\overline{x + x' - \xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ \times \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \quad (20)$$

Так как интегралы в (19) и (20) отличаются только обозначениями переменных интегрирования, нет сомнения в том, что они идентичны. Получим третье выражение для dE/dt следующим образом. Подставим в (18) вместо $\sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi)$ его значение из уравнения (14). Тогда получим

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x + x' - \xi, t)}{V\overline{x + x' - \xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ \times \sqrt{\xi(x + x' - \xi)} \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx dx' d\xi.$$

Теперь введем новую переменную вместо x' . Проинтегрируем сначала по x' , а потом по ξ . Преобразуем двойной интеграл

$$\int_0^{x+x'} \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x + x' - \xi, t)}{V\overline{x + x' - \xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ \times \sqrt{\xi(x + x' - \xi)} \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx' d\xi.$$

Для того чтобы получить dE/dt , мы просто умножим затем это выражение на dx и проинтегрируем по x от нуля до бесконечности. Ранее мы уже изменяли порядок интегрирования в таком двойном интеграле. Преобразуем его в сумму двух интегралов тем же методом, что и раньше:

$$\begin{aligned} & \int_0^x \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{V\overline{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ & \quad \times V\bar{\xi}(x+x'-\xi) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) d\xi dx' + \\ & + \int_x^\infty \int_{\xi-x}^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{V\overline{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ & \quad \times V\bar{\xi}(x+x'-\xi) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) d\xi dx'. \end{aligned}$$

Если мы введем в этих двух интегралах переменную $\xi' = x + x' - \xi$ вместо x' , то, определив правильно пределы, мы получим

$$\begin{aligned} & \int_0^x \int_{x-\xi}^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(\xi+\xi'-x, t)}{V\overline{\xi+\xi'-x}} \right] \times \\ & \quad \times V\bar{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi' + \int_x^\infty \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(\xi+\xi'-x, t)}{V\overline{\xi+\xi'-x}} \right] V\bar{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi'. \end{aligned}$$

После того, как эти два определенных интеграла будут проинтегрированы по x от нуля до бесконечности, получим

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{x-\xi}^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(\xi+\xi'-x, t)}{V\overline{\xi+\xi'-x}} \right] \times \\ & \times V\bar{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) dx d\xi d\xi' + \int_0^\infty \int_x^\infty \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{V\bar{\xi}'} - \right. \\ & \left. - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(\xi+\xi'-x, t)}{V\overline{\xi+\xi'-x}} \right] V\bar{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) dx d\xi d\xi'. \quad (21) \end{aligned}$$

Теперь мы должны изменить порядок интегрирования — сначала проинтегрировать по x , затем по ξ' и наконец по ξ ⁷.

⁷ Вся достаточно утомительная процедура определения пределов в тексте может быть значительно упрощена, если использовать метод, уже указанный в сноске 2. Тогда уравнение (18) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \iiint \log \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{V\overline{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x}'} \right] \times \\ & \times V\bar{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi, \quad (18a) \end{aligned}$$

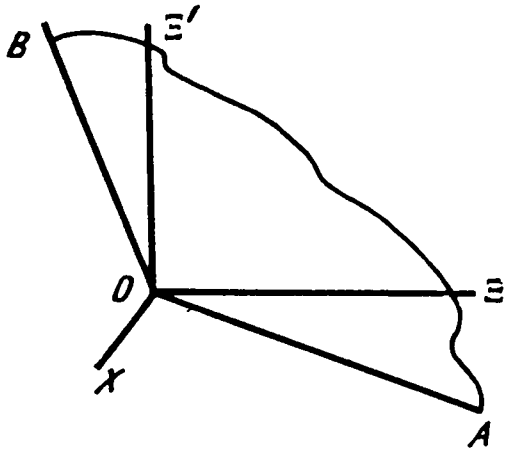


Рис. 3

Изобразим область интегрирования геометрически (рис. 3) для того, чтобы определить пределы интегрирования. Так как интеграл тройной, следует использовать трехмерное пространство. Проведем три координатных оси OX , $OΞ$, $OΞ'$ под прямыми углами друг к другу и отложим на них значения x , $ξ$ и $ξ'$. Далее, проведем в плоскости $XOΞ$ прямую OA под углом 45° к OX и $OΞ$ и так же в плоскости $ΞOΞ'$ прямую OB . Теперь рассмотрим первый тройной интеграл в уравнении (21). Мы должны интегрировать по $ξ'$ от $x-ξ$ до бесконечности, т. е. от некоторой точки плоскости AOB до бесконечности. По $ξ$ мы должны интегрировать от нуля до x , т. е. от нуля до некоторой точки на прямой OA . Тогда область интегрирования первого интеграла — это часть пространства над AOB , простирающаяся вертикально вверх (если представить,

где интегрирование производится по всем значениям переменных, удовлетворяющим неравенствам

$$x \geq 0, \quad x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0 \quad (186)$$

Два выражения (18а) и (18б) эквивалентны одному определенному интегралу (18). Отмечу, что теперь порядок интегрирования полностью произвольный; не обязательно интегрировать сначала по одной переменной, а затем по другой, однако необходимо интегрировать по всем переменным так, чтобы выполнялись неравенства (18б). Введем теперь некие новые переменные u, v, w , тогда, как известно,

$$dudvdw = \sum \pm \frac{du}{dx} \frac{dv}{dy} \frac{dw}{dz} dxdydz.$$

Для того чтобы получить уравнение (20), нам надо только положить

$$u = x', \quad v = x, \quad w = x + x' - \xi.$$

Тогда функциональный определитель равен единице и ясно, что его нужно взять с положительным знаком, когда мы интегрируем от меньших значений переменных к большим, т. е. когда дифференциалы оказываются положительными. Тогда

$$dudvdw = dxdx'd\xi,$$

и уравнение (18а) принимает вид

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(v, t)}{V\bar{v}} \left[\frac{f(u+v-w, t)}{V\bar{u+v-w}} \frac{f(w, t)}{V\bar{w}} - \frac{f(v, t)}{V\bar{v}} \frac{f(u, t)}{V\bar{u}} \right] \times \\ \times V\bar{uv}\psi(v, u, u+v-w) dudvdw.$$

Неравенства (18б), определяющие пределы, принимают вид

$$v \geq 0, \quad u \geq 0, \quad u+v-w \geq 0, \quad w \geq 0.$$

Теперь мы снова можем заменить буквы u, v, w на x, x', ξ (так как обозначение переменных интегрирования произвольно) и записать интеграл так:

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(x', t)}{V\bar{x'}} \left[\frac{f(x+x'-\xi, t)}{V\bar{x+x'-\xi}} \frac{f(\xi, t)}{V\bar{\xi}} - \frac{f(x, t)}{V\bar{x}} \frac{f(x', t)}{V\bar{x'}} \right] \times \\ \times V\bar{xx'}\psi(x', x, x+x'-\xi) dxdx'd\xi,$$

что ось OE' вертикальна). Так же установим, что область интегрирования второго интеграла в (21) — это часть плоскости — треугольник AOE (треугольник образован продолжением OA и OE до бесконечности). Двойной интеграл можно представить как одно интегрирование по телесному углу, ограниченному четырьмя плоскостями AOB , AOE , BOE' , EOE' . Теперь, если мы сначала будем интегрировать по x , то легко определить пределы. При постоянных ξ и ξ' мы остаемся внутри телесного угла, когда x изменяется от нуля до $\xi + \xi'$. Следовательно, нуль и $\xi + \xi'$ и есть пределы интегрирования по x . Интегрирование по ξ и ξ' ве-

а неравенства, определяющие пределы, как

$$x \geq 0, \quad x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0 \quad (206)$$

Наконец, если мы заменим $\psi(x', x, x + x' - \xi)$ на $\psi(x, x', \xi)$, используя уравнение (13), получим

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x + x' - \xi, t)}{\sqrt{x' + x - \xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \quad (20a)$$

Неравенства (206) идентичны неравенствам (18a). Если мы скомбинируем два уравнения (20a) и (206) в одно, положив, что сначала мы интегрируем по ξ , затем по x' и наконец по x , и расставим пределы интегрирования, то получим уравнение (20) текста.

Для того чтобы получить уравнение (22), положим

$$u = \xi, \quad v = x + x' - \xi, \quad w = x$$

В этом случае определитель опять равен единице, следовательно,

$$du dv dw = dx dx' d\xi$$

Кроме того,

$$x' = u + v - w$$

После введения этих переменных уравнение (18a) принимает вид

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(w, t)}{\sqrt{w}} \left[\frac{f(u, t)}{\sqrt{u}} \frac{f(v, t)}{\sqrt{v}} - \frac{f(w, t)}{\sqrt{w}} \frac{f(u + v - w, t)}{\sqrt{u + v - w}} \right] \times \\ \times \sqrt{w(u + v - w)} \psi(w, u + v - w, u) du dv dw$$

а неравенства (18b)

$$w \geq 0, \quad u + v - w \geq 0, \quad u \geq 0, \quad v \geq 0.$$

Если, как и раньше, заменить буквы u, v, w на x, x', ξ , то получим

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} - \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x + x' - \xi, t)}{\sqrt{x + x' - \xi}} \right] \times \\ \times \sqrt{\xi(x + x' - \xi)} \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx dx' d\xi, \quad (22a)$$

$$x \geq 0, \quad x' \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0, \quad \xi \geq 0. \quad (226)$$

Видно, что, для того чтобы получить уравнение (22) из уравнения (22a), мы должны просто воспользоваться уравнением (14) и написать пределы в интегралах. Таким образом, если использовать метод определения пределов через неравенства, то преобразование можно провести почти без всяких вычислений, которые в тексте потребовали пространных выкладок. В тексте я пользовался более длинным методом просто потому, что метод неравенств несколько необычен. Замечу здесь, что можно

дется от нуля до бесконечности. Приняв этот новый порядок интегрирования, можно объединить два интеграла в один:

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\xi+\xi'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(\xi + \xi' - x, t)}{\sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \times \\ \times \sqrt{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi' dx.$$

Безразлично, какими буквами мы обозначим переменные интегрирования в этом определенном интеграле. Обозначим переменные ξ и ξ' латинскими буквами x и x' , а переменную x буквой ξ . Изменим знаки перед интегралом и в квадратных скобках, получим

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x'+x-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \\ \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \quad (22)$$

Если мы проделаем с этим уравнением то же преобразование, в результате которого мы получили уравнение (20) из (18), то получим уже четвертое выражение для dE/dt . Я думаю, что не стоит проводить все выкладки преобразования; легко видеть, что в результате получится

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \right. \\ \left. - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \sqrt{xx'} \psi(x', x, \xi) dx dx' d\xi. \quad (23)$$

Теперь я соберу вместе все четыре выражения, которые мы получили для dE/dt , при этом воспользуюсь следующими сокращениями:

$$\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} = s, \quad \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} = s', \quad \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} = \sigma, \\ f(x+x'-\xi, t)/\sqrt{x+x'-\xi} = \sigma', \quad \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) = r.$$

использовать также следующее выражение для E :

$$E_1 = \int_0^\infty f(x, t) \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] dx. \quad (17a)$$

Это выражение отличается от выражения, данного в тексте, только членом $\int_0^\infty f(x, t) dx$, представляющим собой полное число молекул в единице объема. Так как полное число молекул — величина постоянная, то E_1 совпадает с выражением, данным в тексте, с точностью до аддитивной постоянной.

Можно было бы развить другой метод преобразования, положив функцию $\psi(x, x', \xi)$ равной нулю при $x+x'-\xi < 0$; тогда интегрирование следовало бы распространить от нуля до бесконечности.

Тогда четыре уравнения (18), (20), (22) и (23) переходят в следующие:

$$\begin{aligned} dE/dt &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log s \cdot (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi, \\ dE/dt &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log s' \cdot (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi, \\ dE/dt &= - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \sigma \cdot (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi, \\ dE/dt &= - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \sigma' \cdot (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi. \end{aligned}$$

Если мы сложим все четыре выражения и разделим на 4, то снова получим dE/dt . Так как справа стоят только определенные интегралы с одинаковыми переменными и одинаковыми пределами, то мы можем внести сумму всех величин под знак интеграла. Вынеся за интеграл общий множитель, получим

$$dE/dt = \frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} (\log s + \log s' - \log \sigma - \log \sigma') (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi,$$

или, заменив сумму логарифмов логарифмом произведения, —

$$dE/dt = \frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \left(\frac{ss'}{\sigma\sigma'} \right) (\sigma\sigma' - ss') r dx dx' d\xi. \quad (24)$$

Если для некоторых комбинаций переменных, содержащихся в s и σ , не имеет место равенство

$$ss' = \sigma\sigma', \quad (25)$$

то или $ss' > \sigma\sigma'$, или $ss' < \sigma\sigma'$. В первом случае $\log(ss'/\sigma\sigma')$ положителен, но $\sigma\sigma' - ss'$ отрицательно, во втором случае наоборот; в обоих случаях произведение $\log(ss'/\sigma\sigma')(\sigma\sigma' - ss')$ — величина отрицательная. Величина r — существенно положительная, так как ψ всегда положительна, а корни берутся с положительными знаками. Следовательно, величина под знаком интеграла и весь интеграл — необходимо отрицательная величина. Следовательно, E всегда убывает. Только когда выполняется уравнение (25), E остается постоянной. Ввиду того, что E не может убывать до отрицательной величины, как мы это увидим ниже, E должна по прошествии длительного времени приближаться к минимуму, при котором $dE/dt = 0$, т. е. выполняется уравнение (25). Это уравнение, если в него подставить вместо s , s' , σ и σ' их значения, дает

$$\frac{f(x, t)}{V_x} \frac{f(x', t)}{V_{x'}} = \frac{f(\xi, t)}{V_\xi} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{V_{x+x'-\xi}}.$$

Для того чтобы это уравнение выполнялось при всех значениях переменных x , x' и ξ , необходимо, как это легко показать, чтобы

$$f(x, t) = C \sqrt{x} e^{-hx}.$$

Таким образом, строго доказано, что, каково бы ни было начальное распределение живой силы, по прошествии очень длительного времени она всегда стремится к распределению, найденному Максвеллом. То, что мы проделали до сих пор, есть не что иное, как математический прием, использованный для строгого доказательства теоремы, которая до сих пор не была точно сформулирована. Она приобретает смысл благодаря ее применимости к теории газа, состоящего из многоатомных молекул. В этом случае так же можно доказать, что существует некая величина E , которая в результате движения молекул может только уменьшаться или в крайнем случае оставаться неизменной. Можно также доказать, что для системы многих материальных точек, находящихся в состоянии движения, всегда существует некая величина, которая в результате движения атомов никогда не возрастает, и эта величина совпадает с точностью до постоянного множителя со значением, найденным в моей статье «Аналитическое доказательство второго начала...»⁸ для хорошо известного $\int (dQ/T)$. Следовательно, мы подготовили путь для аналитического доказательства второго начала термодинамики способом, совершенно отличным от этих предыдущих исследований. До сих пор мы старались доказать, что $\int \frac{dQ}{T} = 0$ для обратимых циклических процессов, но не было доказано аналитически, что эта величина всегда отрицательна для необратимых процессов, которые как раз и имеют место в природе. Обратимые циклические процессы — это идеал, к которому можно только в большей или меньшей степени приблизиться, но который никогда не может быть достигнут. Здесь нам удалось показать, что $\int \frac{dQ}{T}$ в общем случае отрицателен и равен нулю только в предельном случае, а именно, в случае обратимого кругового процесса (так как обратимый процесс можно осуществлять в любом направлении, то $\int \frac{dQ}{T}$ не может быть отрицательным).

II. ЗАМЕНА ИНТЕГРАЛОВ СУММАМИ

Я не буду больше рассматривать соотношение между E и $\int \frac{dQ}{T}$, но покажу сейчас, как можно сделать яснее и нагляднее предыдущие вычисления, если дифференциальное уравнение в частных производных (16) заменить системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Это можно сделать, заменив двойной интеграл в каждом дифференциальном уравнении суммой по известной формуле

⁸ Wien. Akad. Sitzungsber., 1871, Bd. 63, S. 712. (Примеч. Л. Больцмана.)

$$\int_0^{\infty} f(x, t) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon [f(\epsilon, t) + f(2\epsilon, t) + f(3\epsilon, t) + \dots + f(p\epsilon, t)]$$

при $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon = 0, \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} p\epsilon = \infty.$

Мы хотим оба интеграла в (16) заменить такими суммами и сначала положим ϵ и p конечными величинами. Уравнение (16) переходит в дифференциальное уравнение со следующими неизвестными: $f(\epsilon, t)$, $f(2\epsilon, t), \dots, f(p\epsilon, t)$, каждое из которых является функцией только времени. Число неизвестных — p . Но уравнение (16) должно выполняться для каждого x . Если мы подставим в него последовательно $x = \epsilon$, $x = 2\epsilon, \dots, x = p\epsilon$, то получим p дифференциальных уравнений по числу наших p неизвестных; и так как эти неизвестные зависят только от времени, то это обыкновенные дифференциальные уравнения, а не в частных производных. Вначале решим систему p обыкновенных дифференциальных уравнений с p неизвестными, а затем посмотрим, к какому пределу стремится решение, когда ϵ делается бесконечно малым, а $p\epsilon$ бесконечно большим. Этот предел есть решение дифференциального уравнения в частных производных. Подстановка формулы суммирования в дифференциальное уравнение в частных производных не составляет труда. Это уравнение переходит в систему уравнений (34) (см. ниже). Там мы подробно сделаем все операции, которые здесь только набросали. Я также покажу, как можно модифицировать проблему для того, чтобы сразу получить систему p обыкновенных дифференциальных уравнений, а не выводить сначала уравнение в частных производных. Метод, который я использую, безусловно не нов. Как хорошо известно, интеграл есть не что иное, как символическая запись суммы бесконечно большого числа бесконечно малых членов. Символика интегрального исчисления имеет преимущество столь великолепной краткости, что в большинстве случаев было бы бессмысленным усложнением записывать сначала интеграл в виде суммы p членов, а затем устремлять p к бесконечности. Несмотря на это, существуют, однако, случаи, когда последний метод не следует полностью отвергать, вследствие его общности и особенно вследствие его наглядности он позволяет увидеть различные способы решения проблемы. Я отмечу элегантное решение Лагранжем проблемы колебаний струны в «Miscellanea Taurinensia», где он сначала рассматривает колебания системы n сфер, связанных вместе, а затем получает колебания струны, устремив n к бесконечности, а массу каждой сферы — к нулю⁹. Таким же образом Стефан [5] решил проблему диффузии и теплопроводности¹⁰. Другое красивое применение этого метода к дифференциальному уравнению дал Риман¹¹:

$$\frac{d^2 w}{dr ds} = a \left(\frac{dw}{dr} + \frac{dw}{ds} \right).$$

⁹ Lagrange J. L — Misc Taur., 1759, vol 1 Перепеч в Oeuvres P. Gauthier-Villars, 1867, vol 1, p. 37

¹⁰ Stefan J. — Wien Ber., 1863, Bd. 47, S. 327.

¹¹ Riemann B — Abh. K. Ges. Wiss. Göttingen, 1859, Bd. 8, S. 43.

Мне кажется, что в нашем случае также, если использовать некие абстрактные допущения, этот метод многое прояснит. Мы хотим заменить непрерывную переменную x рядом дискретных значений $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, p\epsilon$. Таким образом, мы предположим, что наши молекулы могут приобретать не непрерывный ряд живых сил, а только значения, кратные некой величине ϵ . Во всех прочих отношениях мы будем рассматривать ту же проблему, что и раньше. Имеется очень много молекул газа в объеме R . Они могут иметь только следующие значения живой силы:

$$\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon, \dots, p\epsilon. \quad (26)$$

Ни одна молекула не может иметь значение живой силы, промежуточное или большее. При соударении двух молекул их живые силы могут изменяться разными способами. Однако всегда после соударения живая сила каждой молекулы должна быть кратной ϵ . Разумеется, нет нужды пояснять, что здесь мы имеем дело отнюдь не с физически реальной проблемой. Трудно было бы вообразить механизм, который регулировал бы соударение двух тел таким образом, что живая сила каждой молекулы после соударения всегда была бы кратна ϵ . Этот вопрос мы не будем здесь обсуждать. Во всяком случае мы имеем полное право изучать математические следствия этого предположения, которое является не более чем искусственным приемом, помогающим рассчитать физические процессы. Так как в конце мы положим ϵ бесконечно малым, а $p\epsilon$ — бесконечно большим, так что данный ряд живых сил в (26) станет непрерывным, то наша математическая фикция сведется к физической проблеме, рассмотренной ранее. Теперь предположим, что в момент времени t в единице объема находится ω_1 молекул с живой силой ϵ , ω_2 молекул — с живой силой $2\epsilon \dots$ и ω_p с живой силой $p\epsilon$. Мы снова предположим, что в момент t распределение живой силы было уже равномерным (величины, обозначенные ω , не зависят от положения объема в пространстве) и все направления скорости в пространстве равновероятны. С течением времени молекулы с некоторой определенной живой силой, например $k\epsilon$, уйдут из единицы объема; но так как распределение живой силы однородно, то в среднем столько же молекул попадет в этот элемент из соседних. Так как мы имеем дело только со средними величинами, числа ω будут меняться только при соударении. Чтобы вывести дифференциальное уравнение, описывающее изменение ω , рассмотрим более детально соударения. Обозначим через $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ число столкновений в единице объема, которые происходят в течение малого времени τ , так, что живые силы двух молекул до столкновения — $k\epsilon$ и $l\epsilon$, а после — $\kappa\epsilon$ и $\lambda\epsilon$. Четыре величины k, l, κ и λ — положительные целые числа, $\leq p$, так как соударения, в которых k, l, κ, λ имеют другие значения, не учитываются (как мы знаем). Кроме того, между этими числами существует соотношение

$$k+l=\kappa+\lambda, \quad (27),$$

так как сумма кинетических энергий двух молекул до соударения должна быть такой же, как и после. Так как сейчас мы имеем дело не с

реальной физической проблемой, то нет необходимости действительно определять это число $N_{\kappa\lambda}^{kl}$, мы можем только высказать любое произвольное предположение о нем и посмотреть, каковы следствия этого предположения. Однако, если мы хотим свести нашу задачу к уже рассмотренной ранее с бесконечно малым ϵ , мы должны предположить, что $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ определяется точно таким же образом, как ранее определялись числа столкновений. Следовательно, мы предполагаем, что число $N_{\kappa\lambda}^{kl}$, во-первых, пропорционально времени τ , во-вторых, числу молекул в единице объема с живой силой $k\epsilon$, т. е. ω_k и, в-третьих, пропорционально числу ω_l . Произведение этих трех величин следует еще умножить на некоторый коэффициент пропорциональности, который зависит только от четырех величин k, l, κ, λ , определяющих характер столкновения, и не зависит от времени; обозначим его $A_{\kappa\lambda}^{kl}$. Таким образом, запишем

$$N_{\kappa\lambda}^{kl} = \tau \omega_k \omega_l A_{\kappa\lambda}^{kl}. \quad (28)$$

Число столкновений определено аналогично уравнению (2). Величина A стоит здесь вместо ψ . Для того чтобы аналогия была полной, мы должны приписать A те свойства, которыми обладает ψ : ψ удовлетворяет уравнению

$$\sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) = \sqrt{\xi (x + x' - \xi)} \psi(x + x' - \xi, x). \quad (29)$$

В нашем случае живые силы до столкновения — $k\epsilon, l\epsilon$, а после столкновения — $\kappa\epsilon$ и $\lambda\epsilon$; следовательно, в нашем случае

$$x = k\epsilon, \quad x' = l\epsilon, \quad \xi = \kappa\epsilon, \quad x + x' - \xi = \lambda\epsilon.$$

Величина $\psi(x, x', \xi)$ соответствует $A_{\kappa\lambda}^{kl}$, а величина $\psi(\xi, x + x' - \xi, x)$, как легко видеть, соответствует $A_{kl}^{\kappa\lambda}$. Следовательно, в нашем случае уравнение (29) сводится к

$$\sqrt{kl} A_{\kappa\lambda}^{kl} = \sqrt{\kappa\lambda} A_{kl}^{\kappa\lambda}. \quad (30)$$

Теперь аналогия полная, и для того, чтобы получить из решения этой задачи решение физической проблемы, рассмотренной ранее, нам надо только положить ϵ бесконечно малым, а $p\epsilon$ — бесконечно большим. Если мы обозначим $\sqrt{kl} A_{\kappa\lambda}^{kl}$ (константу, которая определяется четырьмя числами: k, l, κ, λ) через $B_{\kappa\lambda}^{kl}$, то формулы будут несколько проще. Тогда уравнение (30) сведется к

$$B_{\kappa\lambda}^{kl} = B_{kl}^{\kappa\lambda}, \quad (31)$$

а уравнение (28) примет вид

$$N_{\kappa\lambda}^{kl} = \tau \frac{\omega_k \omega_l}{\sqrt{kl}} B_{\kappa\lambda}^{kl}. \quad (32)$$

Квадратные корни следует брать с положительным знаком, естественно, так как $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ и числа ω — существенно положительные величины,

и мы хотим, чтобы числа B тоже были всегда положительны. После этих приготовлений посмотрим, как изменяется величина ω_1 за время τ ; ω_1 — это число молекул в единице объема с живой силой ϵ . Мы знаем, что это число изменяется только в результате столкновений. А именно, это число уменьшается на единицу каждый раз, когда две молекулы сталкиваются, причем до соударения одна из них имела кинетическую энергию ϵ , а после соударения — уже другую. Наоборот, это число возрастает на единицу каждый раз, когда две молекулы сталкиваются таким образом, что до соударения ни одна из них не обладает живой силой ϵ , а после столкновения живая сила одной из них равна ϵ . Если из ω_1 мы вычтем число первых и прибавим число вторых, то мы получим число молекул в единице объема, обладающих в момент времени $t + \tau$ живой силой ϵ , которое мы обозначим через ω_1' . Теперь мы должны найти число столкновений, при которых живая сила одной из молекул до столкновения равна ϵ . Если живая сила другой молекулы тоже ϵ , то после столкновения каждая молекула будет иметь живую силу, равную ϵ , так как полная живая сила двух молекул должна быть 2ϵ , и никакое другое значение живой силы не может иметь места согласно (26). Если до столкновения одна молекула имеет живую силу ϵ , а другая 2ϵ , тогда по той же причине после столкновения живая сила одной должна быть ϵ , а другой 2ϵ . Ни одно из этих столкновений не меняет число молекул с живой силой ϵ . Однако, если до столкновения живая сила одной ϵ , а другой 3ϵ , тогда после столкновения живые силы обеих могут быть 2ϵ . Каждое такое столкновение уменьшает число молекул, обладающих живой силой ϵ , т. е. ω_1 , на единицу. В течение времени τ в единице объема таких столкновений произойдет N_{22}^{13} , так что ω_1 уменьшится на N_{22}^{13} , мы должны вычесть N_{22}^{13} из ω_1 . По той же причине следует вычесть из ω_1 числа $N_{23}^{14}, N_{32}^{14}, N_{34}^{15}, \dots, N_{p-1,2}^{1p}$. С другой стороны, мы должны прибавить числа $N_{13}^{22}, N_{14}^{23}, \dots, N_{1,p}^{p-1,2}$, так как в результате каждого из этих соударений число молекул с живой силой ϵ увеличивается на единицу. Таким образом, мы получаем

$$\omega_1' = \omega_1 - N_{22}^{13} - N_{32}^{14} - N_{23}^{14} - N_{24}^{15} \dots + N_{13}^{22} + N_{14}^{23} + N_{14}^{32} + N_{15}^{24} + \dots \quad (33)$$

Легко заметить закон образования таких рядов [7]. Мы должны вычитать все числа N , имеющие верхний индекс единицу, и прибавлять все, имеющие единицу внизу. Числа, имеющие этот индекс и вверху, и внизу, надо и прибавлять, и вычитать, так что их не следует учитывать вовсе. (Ранее в интеграле мы не выбрасывали взаимно уничтожающиеся члены из соображения удобства). Мы должны принять во внимание, что четыре индекса чисел N удовлетворяют уравнению (27), а также что два числа N , такие, что у них переставлены верхние и нижние индексы одновременно (например N_{23}^{14} и N_{32}^{41}), соответствуют совершенно идентичным соударениям, так что должны быть прибавлены (или вычтены) только один раз.

венных дифференциальных уравнений и обозначить $f(k\varepsilon, t)$, через w_k . Чтобы несколько упростить уравнения (34), положим $w_k = \sqrt{k} u_k$.

Тогда эти уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) + \dots, \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} &= 2B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + \dots, \\ &\dots \dots \dots \\ \sqrt{p} \frac{du_p}{dt} &= (B_{2,p-1}^{1,p} + B_{p-1,2}^{1,p}) (u_2 u_{p-1} - u_1 u_p) + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

С помощью этих уравнений тоже можно доказать, что величина

$$E = u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \dots + \sqrt{p} u_p \log u_p$$

должна всегда уменьшаться, если $u_2^2 - u_1 u_3$, $u_2 u_3 - u_1 u_4 \dots$ (иными словами, все выражения, умножаемые на коэффициенты B в уравнениях (35)) не обращаются в нуль. Уравнения (35) неудобны тем, что, хотя они в крайнем случае могут быть записаны с помощью формул суммирования, их нельзя полностью выписать в явном виде. Поэтому, несомненно, ясности будет больше, если мы начнем с простейшего случая и затем постепенно перейдем к общему. Пусть вначале $p=3$, живые силы молекул могут принимать только три различных значения: ε , 2ε , 3ε . Тогда система уравнений (35) сведется к следующим трем уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3), \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} &= 2B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2), \\ \sqrt{3} \frac{du_3}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3), \end{aligned} \quad (36)$$

а выражение для E будет

$$E = u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \sqrt{3} u_3 \log u_3.$$

Дифференцирование дает

$$\frac{dE}{dt} = (\log u_1 + 1) \frac{du_1}{dt} + (\log u_2 + 1) \frac{du_2}{dt} + (\log u_3 + 1) \frac{du_3}{dt},$$

сгруппировав по-инному члены, получим

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \log u_1 \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{du_3}{dt} + \\ &\quad + \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \frac{du_3}{dt}. \end{aligned}$$

Согласно уравнениям (36) сумма трех последних членов обращается в нуль, следовательно, dE/dt можно получить, умножив первое из уравнений (36) на $\log u_1$, второе на $\log u_2$, третье на $\log u_3$ и сложив их вме-

сте. Тогда получим

$$dE/dt = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) (\log u_1 + \log u_3 - 2 \log u_2),$$

или

$$dE/dt = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) \log (u_1 u_3 / u_2^2).$$

В правой части этого уравнения из двух сомножителей при B_{22}^{13} первый положителен, а второй отрицателен, если $u_2^2 > u_1 u_3$; при $u_2^2 < u_1 u_3$ первый отрицателен, а второй положителен, следовательно, их произведение всегда отрицательно и, так как B_{22}^{13} существенно положительно, то dE/dt всегда отрицательная величина или нуль; последнее справедливо при $u_2^2 = u_1 u_3$. Теперь можно легко показать, что E не может сделаться бесконечной отрицательной величиной. Очевидно, ни одна из трех величин u_1, u_2, u_3 не может быть отрицательной или мнимой. При положительных u величина $u \log u$ не может принимать отрицательное значение, большее чем $-1/e$, следовательно, E не может иметь большее отрицательное значение чем

$$-(1 + \sqrt{2} + \sqrt{3})/e,$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Так как производная E не может быть положительной, значение E должно постепенно приближаться к минимуму при $dE/dt = 0$, т. е. $u_2^2 = u_1 u_3$. При $n > 3$ доказательство можно провести таким же путем. Я рассмотрю еще только случай $n = 4$. В этом случае уравнения (35) имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4), \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} &= 2B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4), \\ \sqrt{3} \frac{du_3}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + 2B_{33}^{24} (u_2 u_4 - u_3^2), \\ \sqrt{4} \frac{du_4}{dt} &= (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4). \end{aligned} \quad (37)$$

Для E находим

$$\begin{aligned} E &= u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \sqrt{3} u_3 \log u_3 + \sqrt{4} u_4 \log u_4, \\ \frac{dE}{dt} &= \log u_1 \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{du_3}{dt} + \sqrt{4} \log u_4 \frac{du_4}{dt}. \end{aligned}$$

Если подставить вместо

$$du_1/dt, \quad du_2/dt, \quad du_3/dt, \quad du_4/dt$$

их значения из уравнений (37), получим, сгруппировав соответствующим образом члены,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) \log \left(\frac{u_1 u_3}{u_2^2} \right) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4) \log \left(\frac{u_2 u_4}{u_3^2} \right) + \\ &\quad + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) \log \left(\frac{u_1 u_4}{u_2 u_3} \right). \end{aligned}$$

Замечу, что изменение в порядке суммирования, необходимое здесь, аналогично ранее проделанному преобразованию определенных интегралов. Из выражения для dE/dt видно сразу, что dE/dt снова с необходимостью отрицательно, если только не выполняются одновременно следующие равенства:

$$u_2^2 = u_1 u_3, \quad u_3^2 = u_2 u_4, \quad u_2 u_3 = u_1 u_4,$$

что можно также записать в виде

$$u_3 = u_2^2/u_1, \quad u_4 = u_3^2/u_2.$$

Точно так же найдем в общем случае, что dE/dt с необходимостью отрицательно, так что величина E должна убывать, если только не выполняются соотношения

$$u_3 = u_2^2/u_1, \quad u_4 = u_3^2/u_2 \dots \quad (38)$$

Так как E не может принимать отрицательного значения, большего чем

$$-(1 + \sqrt{2} + \sqrt{3} + \dots + \sqrt{p})/e, \quad (39)$$

то E неизбежно приближается к минимуму, когда выполняются уравнения (38). Таким образом, E непрерывно приближается к распределению состояний, описываемому уравнениями (38). Теперь докажем, что уравнения (38) однозначно определяют распределение состояний. Если сложить вместе все уравнения (35), то получится

$$\frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \frac{du_3}{dt} + \dots + \sqrt{p} \frac{du_p}{dt} = 0,$$

откуда

$$u_1 + \sqrt{2}u_2 + \sqrt{3}u_3 + \dots + \sqrt{p}u_p = a. \quad (40)$$

Таким же образом найдем

$$u_1 + 2\sqrt{2}u_2 + 3\sqrt{3}u_3 + \dots + p\sqrt{p}u_p = \frac{b}{\varepsilon}, \quad (41)$$

где a и b — постоянные. Смысл этих уравнений очевиден. А именно,

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots = u_1 + \sqrt{2}u_2 + \sqrt{3}u_3 + \dots = a$$

есть полное число молекул в единице объема, а b — их полная живая сила. Из уравнений (40) и (41) следует, что эти две величины постоянны. Предположим, что нам заданы a и b , т. е. полное число молекул в единице объема и их полная живая сила. Положим частное u_2/u_1 равным γ . Тогда уравнения (38) сведутся к

$$u_3 = \gamma^2 u_1, \quad u_4 = \gamma^3 u_1, \dots, \quad u_p = \gamma^{p-1} u_1.$$

Подставив эти значения в уравнения (40) и (41), легко найдем

$$\left[pa - \frac{b}{\varepsilon}\right] \sqrt{p} \gamma^{p-1} + \left[(p-1)a - \frac{b}{\varepsilon}\right] \sqrt{p-1} \gamma^{p-2} + \dots + \left(3a - \frac{b}{\varepsilon}\right) \times \\ \times \sqrt{3} \gamma^2 + \left(2a - \frac{b}{\varepsilon}\right) \sqrt{2} \gamma + a - \frac{b}{\varepsilon} = 0. \quad (42)$$

Так как все u необходимо положительны, то непосредственно видно, что величина $(b/\epsilon) - a$ должна быть положительна, а $(b/\epsilon) - pa$ отрицательна. Следовательно, значения b заключены между ϵa и ϵpa . Коэффициент при γ^{p-1} в уравнении (42) положителен, а член, не зависящий от γ , должен быть отрицательным. Поэтому полином левой части (42) положителен при $\gamma = \infty$ и отрицателен при $\gamma = 0$; и существует одно и только одно положительное значение корня γ , так как коэффициенты изменяют знак только один раз. Отрицательные и мнимые значения γ , конечно, не имеют смысла. Через γ должны однозначно определяться все u и также все w . Следовательно, каково бы ни было начальное распределение состояний, существует одно и только одно предельное распределение, устанавливающееся с возрастанием времени. Это распределение зависит только от постоянных a и b , т. е. от полного числа молекул и от их полной живой силы (т. е. от плотности и температуры газа). Эта теорема была доказана сперва только для случая, когда начальное распределение состояний однородно. Однако она должна выполняться также и когда это не имеет места, при одном предположении, что молекулы распределены таким образом, что они имеют тенденцию перемещаться с течением времени, так что распределение делается однородным по прошествии очень длительного времени. Это должно всегда выполняться, за исключением некоторых специальных случаев, например когда молекулы движутся вначале по прямой линии и отражаются по этой же прямой от стенок. Так как мы установили эту теорему для произвольных p и ϵ , мы можем непосредственно перейти к тому случаю, когда $1/p$ и ϵ бесконечно малы ¹².

¹² Для очень больших p выражение (39) также очень велико, порядка $p^{3/2}$. В этом случае необходимо установить меньшее отрицательное значение, которое E никогда бы не превышало. Величина, обозначенная здесь через E , отличается от величины, обозначенной так ранее, на постоянную. Если мы хотим получить величину, обозначенную через E_1 в уравнении (17a), которая также отличается только на постоянную от других величин, обозначенных этой буквой, то мы должны к рассматриваемому в настоящее время E добавить

$$- \frac{3 \log \epsilon}{2} (u_1 + \sqrt{2} u_2 + \dots).$$

Т. е. E_1 равно

$$E_1 = E - \frac{3 \log \epsilon}{2} (u_1 + \sqrt{2} u_2 + \dots) = u_1 \log \left(\frac{u_1}{\epsilon^{3/2}} \right) + \sqrt{2} u_2 \log \left(\frac{u_2}{\epsilon^{3/2}} \right) + \dots$$

Отсюда ясно, что E_1 действительная и непрерывная функция для всех действительных положительных значений u . Далее, E не может быть меньше, чем выражение (39), следовательно, E_1 не меньше, чем

$$-1/2 (1 + \sqrt{2} + \dots + \sqrt{p}) - 3/2 a \log \epsilon$$

(если мы говорим, что отрицательная величина тем меньше, чем больше ее абсолютное значение). Поэтому E_1 должна иметь минимум, если u пробегает все действительные положительные значения, совместимые с уравнениями (40) и (41). Легко показать, что при этом минимуме ни одно из u не должно быть равно нулю, так как минимум не может лежать на границе многообразия, образованного из u , и этот минимум можно найти, применяя обычные методы дифференциального исчисления. Прибавив к пол-

Мы имеем

$$\omega_k = \sqrt{k} u_k = u_1 \sqrt{k} \gamma^{k-1}.$$

Для бесконечно малого ε снова положим

$$\varepsilon = dx, \quad k\varepsilon = x, \quad \gamma = e^{-h\varepsilon}, \quad u_1/\varepsilon^{3/2} = C \quad (43)$$

и получим снова распределение состояний Максвелла

$$\omega_k = C \sqrt{x} e^{-hx} dx.$$

Таким образом, можно убедиться, что сумма, обозначенная через E , сводится с точностью до аддитивной постоянной к интегралу в форму-

ному дифференциалу E_1 полные дифференциалы уравнений (40) и (41), умножив предварительно первый на неопределенный множитель λ , а последний — на μ , получим

$$(\log u_1 + \lambda + \mu) du_1 + (\log u_2 + \lambda + 2\mu) \sqrt{2} du_2 + \dots = 0.$$

При минимуме коэффициенты при дифференциалах должны обратиться в нуль, откуда, исключив λ и μ , получим

$$\log u_2 - \log u_1 = \log u_3 - \log u_2 = \dots$$

или

$$u_3 = u_2^2/u_1, \quad u_4 = u_3^2/u_2, \dots$$

— то же самое, что и уравнения (38). Эти уравнения определяют наименьшее значение, которое может иметь E_1 , когда u принимают все возможные значения, совместные с уравнениями (40) и (41). Однако так как u в течение всего процесса подчиняются уравнениям (40) и (41), то это также и наименьшее значение E_1 в течение всего процесса. Для того чтобы найти это минимальное значение, снова положим

$$u_2 = u_1 \gamma, \quad u_3 = u_1 \gamma^2, \dots$$

Мы знаем, что из уравнений (38), (40) и (41) определяется единственное положительное значение γ , которое соответствует фактическому минимуму E_1 . Это минимальное значение E_1 таково:

$$E = \frac{1}{\varepsilon} b \log \gamma + a \log \left(\frac{u_1}{\gamma \varepsilon^{3/2}} \right).$$

Меньших значений E_1 не может принимать. Это значение остается конечным для бесконечно малого ε и бесконечно большого ρ . Приняв во внимание уравнение (43), сведем это выражение к

$$a \log C - bh,$$

или, так как

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/h^3} C, \quad b = 3a/2h,$$

можно написать

$$\frac{1}{2} \sqrt{\pi/h^3} C (\log C - 3/2),$$

что является конечной величиной, так как постоянные C и h не бесконечны. Следовательно, E_1 не может стремиться к $-\infty$. С другой стороны, E_1 может неограниченно возрастать. Мы должны еще показать, что в этом случае не может быть теплового равновесия. Однако это доказательство увело бы нас слишком далеко, равно как и подробное обсуждение исключительного случая, когда

$$\lim_{\frac{\varepsilon}{\tau}} \left[f(\varepsilon, t + \tau) \log f(\varepsilon, t + \tau) + \sqrt{2} f(2\varepsilon, t + \tau) \log f(2\varepsilon, t + \tau) + \dots - f(\varepsilon, t) \log f(\varepsilon, t) - \sqrt{2} f(2\varepsilon, t) \log f(2\varepsilon, t) - \dots \right]$$

оказывается различным в зависимости от того, обращается в нуль ε/τ или τ/ε .

ле (17а). Таким образом, мы получили этим методом все результаты, которые раньше мы нашли преобразованиями определенных интегралов, но этот метод обладает преимуществами простоты и ясности. Надо только допустить в качестве вспомогательного этапа абстрактное предположение, что молекула может принимать только конечное число значений живой силы.

Если в уравнениях (35) производные от u по времени положить равными нулю, то можно получить условия, при которых распределение состояний не изменяется со временем, т. е. является стационарным. Уравнения (35) имеют много других решений, кроме найденного нами, но эти решения не являются приемлемыми стационарными распределениями состояний, так как дают отрицательные или мнимые величины для вероятностей некоторых живых сил. В природе каждая молекула может иметь любое значение живой силы от нуля до бесконечности, результат вычислений от этого не изменится. Условие, при котором распределение стационарно, получается, если в уравнении (16) положить

$$\partial f(x, t) / \partial t = 0.$$

Это дает

$$0 = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi) f(x+x'-\xi)}{V_\xi V_{x+x'-\xi}} - \frac{f(x) f(x')}{V_x V_{x'}} \right] V_{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Решение этого уравнения — максвелловское распределение состояний

$$f(x) = C \sqrt{x} e^{-hx}.$$

Из того, что было сказано выше, следует, что существует бесконечно много других решений, которые, однако, непригодны, так как оказывается, что для некоторых значений x функция $f(x)$ отрицательна или мнимая. Поэтому ясно, что попытка Максвелла доказать априори, что его решение единственное, не удастся. Оно не единственное, можно только доказать, что оно единственное, доставляющее только положительные вероятности, и, следовательно, единственное пригодное.

III. ДИФФУЗИЯ, ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗА

Сделаем некоторые замечания, относящиеся к случаю, когда распределение не совершенно нерегулярно, но еще и не такое, какое мы называем однородным (когда не все направления скорости эквивалентны); это соответствует случаю вязкости и теплопроводности. Пусть

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\xi d\eta d\zeta$$

— число молекул газа в элементе объема, расположенного в точке с координатами (x, y, z) , для которых компоненты скорости по оси x лежат между ξ и $\xi+d\xi$; компоненты по оси y — между η и $\eta+d\eta$, компоненты по оси z — между ζ и $\zeta+d\zeta$. Столкновение определяется компо-

нентами скорости ξ, η, ζ и ξ_1, η_1, ζ_1 двух сталкивающихся молекул до столкновения и величинами b и ϕ . (Последние две величины так же, как V, k, A_2, X и т. д., которые появятся позже, имеют тот же самый смысл, что и в статье Максвелла¹³.) Компоненты скоростей после соударения ξ', η', ζ' и $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ являются функциями этих восьми переменных. Если мы для краткости напомним $d\omega_1$ вместо $d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$ и обозначим через f значение функции $f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$, а через f_1, f' и f'_1 значения этой функции, если в нее вместо (ξ, η, ζ) подставить соответственно значения (ξ_1, η_1, ζ_1) , (ξ', η', ζ') и $(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1)$, то функция f должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} + \int d\omega_1 \int b db \int d\phi V (ff_1 - f'f'_1) = 0. \quad (44)$$

Это можно легко увидеть, если представить себе, что элемент объема движется со скоростью (ξ, η, ζ) , и рассмотреть, как меняется в результате соударений распределение состояний в этом объеме. Если положить

$$E = \iiint \iiint f \log f dx dy dz d\xi d\eta d\zeta,$$

что пропорционально энтропии газа, и если этот газ заключен между фиксированными стенками, то из уравнения (44) следует, что E может только уменьшаться в результате молекулярного движения. В качестве примера других граничных условий рассмотрим случай, когда две молекулы отталкиваются с силой, пропорциональной пятой степени расстояния между ними. Ниже X, Y и Z будут всегда равны нулю. Положим

$$f = A(1 + 2hay\xi + c\xi\eta)e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad (45)$$

где обе постоянные a и c очень малы. Если мы подставим это выражение в уравнение (44), отбросим квадраты и произведения a и c и проинтегрируем по b и ϕ в точности, как делал Максвелл¹⁴, то найдем, что уравнение (44) выполняется, когда

$$c = -2ha/3A_2 k\rho.$$

Таким образом, формула (45) дает возможное распределение состояний, а именно такое, при котором каждый слой, параллельный плоскости x, z , движется в направлении оси x со скоростью ay , где y — это ордината этого слоя. Это простейший случай внутреннего трения. Коэффициент вязкости — это импульс, переносимый через единицу поверхности в единицу времени, деленный на $-a$:

$$-\frac{\bar{p}\xi\eta}{a} = -\frac{\rho}{a} \frac{\iiint \xi, \eta f d\xi d\eta d\zeta}{\iiint f d\xi d\eta d\zeta} = \frac{1}{6A_2 kh} = \frac{\rho}{3A_2 k\rho}$$

¹³ Maxwell J. C — Phil. Mag., 1869, 4 ser., vol 35, p. 129, 185. (Примеч. Л. Больцмана.)

¹⁴ Maxwell J. C. Op. cit., p 141—144

в точности, как получил Максвелл. Обозначения те же, что у Максвелла. Более общее выражение таково:

$$f = A \left[1 - \frac{2ht}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 2h(u\xi + v\eta + w\zeta) + \right. \\ \left. + \alpha\xi^2 + \beta\eta^2 + \gamma\zeta^2 + \alpha'\eta\zeta + \beta'\xi\zeta + \gamma'\xi\eta \right] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \quad (46)$$

Это выражение также удовлетворяет уравнению (44), когда u , v и w — линейные функции x , y , z и

$$\alpha = -\frac{2h}{3A_2 k\rho} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \alpha' = -\frac{2h}{3A_2 k\rho} \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

Аналогичные значения имеют β , γ , β' и γ' . Выражение (46) представляет произвольное движение в газе, при котором компоненты скорости u , v , w в точке с координатами x , y , z суть линейные функции этих координат. Если

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

то плотность и температура не меняются со временем. Это выполняется, если к газу не подводится тепло. Если вычислить

$$\bar{\xi}^2, \bar{\eta}^2, \bar{\xi}\eta \dots,$$

используя выражение (46), то вновь получаются значения, найденные Максвеллом. Если $\partial^2 u / \partial x^2$ отличается от нуля, то в уравнении (44) появится еще один член, который не исчезает, а именно

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \xi^3 e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

среднее значение которого мы можем принять приблизительно равным

$$-\frac{\partial \alpha}{\partial x} (\bar{\xi}^2)^{3/2} e^{-h(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)} = \frac{2h}{3A_2 k\rho} \sqrt{\frac{\rho^3}{\rho^3}} e^{-h(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\mu}{\rho} \sqrt{\frac{\rho}{\rho}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} e^{-h(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)} \quad (47)$$

Легко видеть, что этот член пренебрежимо мал по сравнению с другими членами в уравнении (44), если подставить в него значение f из уравнения (46), так что уравнение (44) тем не менее приблизительно удовлетворяется. При вычислении распределения состояний можно разложить величины u , v , w в ряд Тейлора и оставить только первые степени x , y , z после подстановки значения f из (46) в (44). Тогда первый член будет

$$-\frac{2h}{3} \xi^2 \frac{\partial u}{\partial x} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Его среднее значение, следовательно,

$$\frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial x} e^{-h(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)}.$$

Если подсчитать отношение выражения (47) к этой величине, то для воздуха при $T=0^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении это будет примерно

$$0,00009 \text{ мм} \times \frac{\partial^2 u / \partial x^2}{\partial u / \partial x}.$$

Таким образом, он еще исчезающе мал, когда

$$\frac{\partial^2 u / \partial x^2}{\partial u / \partial x}$$

порядка 1 мм, другими словами, когда значения $\partial u / \partial x$, отстоящие друг от друга на 1 мм, в среднем относятся как 1 : 2. Только когда $\partial u / \partial x$ начинает сильно изменяться на расстояниях порядка средней длины свободного пробега, это отношение будет значительным. Значение

$$f = A [1 + ax - by + cz - (a\xi + b\eta + c\zeta) t] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

также удовлетворяет уравнению (44). Для смеси двух газов мы будем отмечать величины, относящиеся ко второму газу, звездочками, так что p и p_* будут обозначать парциальные давления, m и m_* — массы молекул двух газов. Тогда вместо уравнения (44) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + \int d\omega_1 \int b db \int d\varphi V (ff_1 - f'f'_1) + \\ + \int d\omega_* \int b db \int d\varphi V (ff_* - f'f'_*) = 0 \end{aligned} \quad (44^*)$$

и такое же уравнение для второго газа. Простейшему случаю диффузии соответствует интеграл

$$\begin{aligned} f &= \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi^3}} N (1 + 2hmu\xi) e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \\ f_* &= \sqrt{\frac{m_*^3 h^3}{\pi^3}} N_* (1 + 2hm_*u_*\xi) e^{-hm_*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \end{aligned} \quad (46^*)$$

где N и N_* — функции x , а Nu и N_*u_* — постоянные. Ни одна из этих величин не зависит от времени. Уравнение (44*) выполняется, когда

$$\frac{dN}{dx} + NN_* 2hmm_*(u - u_*) A_1 k = 0.$$

Подобное же уравнение должно выполняться для N_* . Мы должны также считать $N + N_* = \text{const}$ = числу молекул обоих газов в единице объема, отсюда следует, что $Nu = -N_*u_*$ = числу молекул одного рода газа, которые проходят через единицу поверхности поперечного сечения в единицу времени. Коэффициент диффузии есть

$$-\frac{Nu}{\partial N / \partial x} = \frac{1}{(N + N_*) 2hmm_* A_1 k} = \frac{pp_*}{A_1 k p p_* (p + p_*)},$$

так как

$$2h = \frac{N + N_*}{\rho + \rho_*} = \frac{N}{\rho} = \frac{N_*}{\rho_*}.$$

Чтобы получить уравнения движения, надо умножить уравнение (44) или (44*) на $m\xi d\omega$ (где $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$) и проинтегрировать по всем ξ, η, ζ . Первые четыре члена этих уравнений имеют вид

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \bar{\xi}^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{\xi} \eta)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{\xi} \zeta)}{\partial z},$$

или, так как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0,$$

они записываются так:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial(\rho \bar{\xi}'^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \bar{\xi}' \eta')}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \bar{\xi}' \zeta')}{\partial z},$$

где мы положили

$$\xi = \xi' + u, \quad \eta = \eta' + v, \quad \zeta = \zeta' + w.$$

Другие члены — такие же, за вычетом импульса, переносимого соударениями молекул, который равен нулю, если второго газа нет. Переносимый импульс, за исключением импульса, обусловленного силами давления,

$$\left(-\frac{\partial(\rho \bar{\xi}'^2)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho \bar{\xi}' \eta')}{\partial y} - \frac{\partial(\rho \bar{\xi}' \zeta')}{\partial z} \right),$$

равен ускорению, умноженному на плотность:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right).$$

Последнее уравнение справедливо, естественно, для любого закона сил. Напротив, выражения (45), (46) и (46*) справедливы только, когда отталкивание между двумя молекулами обратно пропорционально пятой степени расстояния между ними. Для любого другого закона сил, например если молекулы отскакивают друг от друга подобно упругим шарам, выражения (45), (46) и (46*) не удовлетворяют уравнениям (44) и (44*), так что для других законов сил распределение по скоростям для диффузии, вязкости и т. д. имеет не такую простую форму. Для случая диффузии f нужно представить в следующем виде:

$$A [1 + a\xi + b\xi^3 + c(\eta^2 + \zeta^2)\xi + d\xi^5 \dots] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad (47^*)$$

и я не вижу иного пути решения уравнения (44), кроме как последовательное определение коэффициентов a, b, c . Для всех других законов сил распределение по скоростям в диффундирующем газе не такое же, какое имело бы место, если бы газ двигался отдельно в пространстве

со скоростью диффузии u . Это обосновано тем, что молекулы с разными скоростями имеют также различные скорости диффузии, поэтому распределение скоростей непрерывно нарушалось бы. Так как члены с $\xi^3, \xi\eta^2, \dots$ в выражении (47*) приводят в выражении для коэффициента диффузии к членам того же порядка величины, что и члены с ξ , то коэффициент диффузии нельзя получить численно точно, если при расчете пренебречь импульсами. Тем не менее ошибка, обусловленная этим, вряд ли будет большой. Это же имеет место для вязкости и теплопроводности. В действительности вопрос здесь заключается не только в том, каковы значения коэффициентов диффузии, вязкости и т. д., но и в их постоянстве в случае, когда законы сил иные, чем принял Максвелл.

В предположении максвелловского закона сил в случае теплопроводности в направлении оси x f имеет следующее значение:

$$f = A [1 + ax(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + bx + c\xi + g\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

откуда следует

$$\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} = \xi A e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b].$$

Если подставить это выражение для f в уравнение (44) и проинтегрировать по предписаниям Максвелла, последний член в (44) сведется к

$$2gA_2kMN\xi \left(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - \frac{5}{2h} \right) A e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Для того чтобы выполнялось уравнение (44), необходимо, чтобы

$$a = -2gA_2kMN, \quad b = 5gA_2kMN \frac{1}{h} = -5a/2h.$$

Масса, переносимая через единицу поверхности в единицу времени, есть

$$\rho \bar{\xi} = \rho \left(\frac{c}{2h} + \frac{5g}{4h^2} \right).$$

Если теплопроводность не связана ни с каким переносом массы, то

$$c = -5g/2h.$$

Если мы обозначим абсолютную температуру через T , а через B — некоторую постоянную, то

$$T = \frac{M}{2} (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) B = \frac{3MB}{4h} \left(1 + \frac{ax}{h} \right),$$

следовательно, пренебрегая бесконечно малыми членами, имеем

$$\frac{dT}{T} = \frac{a}{h} dx$$

Количество живой силы, переносимой через единицу поверхности в единицу времени, есть

$$L = \frac{\rho}{2} (\bar{\xi}^3 + \bar{\xi}\bar{\eta}^2 + \bar{\xi}\bar{\zeta}^2).$$

Если воспользоваться принятым выражением для f , то легко вычислить среднюю величину. Если посчитать все встречающиеся интегралы, имеющие вид

$$\iiint \xi^2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^n e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta,$$

что лучше всего сделать, продифференцировав $N\bar{\xi}^2$ по h , то получим

$$L = \frac{5}{8} \frac{\rho g}{h^3} = \frac{5MNg}{8h^3}.$$

Коэффициент теплопроводности есть

$$C = -L / \frac{dT}{dx} = -\frac{5MNg}{8h^3} \frac{h}{dT} = \frac{5}{16h^2 T A_2 k_1}.$$

Заметив, что $p/\rho = \bar{\xi}^2 = 1/2h$, окончательно получим

$$C = 5p^2/4\rho^2 T A_2 k_1.$$

Так как я рассматривал молекулы газа как материальные точки, то параметр Максвелла $\beta=1$ и отношение удельных теплоемкостей $\gamma=1^2/3$. Если мы обозначим удельную теплоемкость (теплоемкость единицы массы газа) при постоянном объеме в обычных тепловых единицах через ω , а механический эквивалент тепла через $1/J$, то согласно хорошо известной формуле

$$(\gamma-1)\omega = 2/3 \omega = pJ/\rho T.$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности, измеренный в обычных тепловых единицах,

$$C' = JC = \frac{5\omega p}{6k A_2 \rho} = \frac{5}{2} \omega \mu,$$

где μ — коэффициент вязкости. Величина коэффициента теплопроводности в $3/2$ раза больше найденной Максвеллом, так как Максвелл допустил ошибку при выводе уравнения (43) из (39). Предполагалось, что молекулы газа — материальные точки, так как при этом предположении все расчеты можно провести точно. Конечно, это предположение не реализуется в природе, поэтому полученные формулы следует несколько модифицировать при применении их к экспериментам. Если рассматривать движение молекул методом Максвелла, то получится

$$C = 5\beta p^2/4\rho^2 T A_2 k, \quad C = 5/2 \omega \mu.$$

Мне, однако, этот подход представляется произвольным, и было бы легче, если бы внутримолекулярное движение включалось в вычисления

каким-нибудь иным путем. Тогда получаются существенно другие значения коэффициента теплопроводности. Поэтому мне кажется, что точное вычисление этого коэффициента на основании теории невозможно, пока мы не узнаем больше о внутримолекулярном движении. Очевидно, наше экспериментальное умение выше нашего теоретического знания, поэтому хотя ранее и считали экспериментальное измерение этого коэффициента вряд ли осуществимым, однако Стефан очень точно определил его¹⁵.

Нет необходимости объяснять, что произошло бы, если бы f была нелинейной функцией x или если бы теплопроводность или движение осуществлялись одновременно в других направлениях.

IV. РАССМОТРЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ГАЗА

До сих пор мы предполагали, что каждая молекула — это просто отдельная материальная точка. В действительности это не так для реальных газов. Мы будем ближе к истине, если предположим, что каждая молекула состоит из многих материальных точек (атомов). В этом разделе мы рассмотрим поведение таких многоатомных молекул газа. Отметим, что обозначения не всегда останутся прежними.

Пусть число материальных точек (атомов в молекуле) будет r . Характер связывающих их сил может быть любой, мы предположим только, что сила, действующая между двумя атомами, есть функция расстояния между ними и она направлена вдоль линии связи и что атомы одной и той же молекулы, благодаря связывающей их силе, никогда не смогут полностью отделиться друг от друга. Я буду называть эту силу внутренней силой молекулы. В течение преобладающе большого времени на атомы действуют только эти внутренние силы. И только когда молекулы сближаются, атомы одной из них начинают действовать на атомы другой и наоборот. Этот процесс, в течение которого две молекулы столь близки, что они оказывают друг на друга заметное влияние, я называю столкновением, а сила, с которой атомы различных молекул воздействуют друг на друга, может быть названа силой столкновения. Я предполагаю, что эта сила тоже зависит от расстояния, действует вдоль линии их связи и такова, что молекулы не обмениваются атомами при столкновении, а после столкновения каждая молекула состоит из тех же атомов, что и до столкновения. Для того чтобы иметь возможность точно определить момент начала соударения, я предполагаю, что взаимодействие двух молекул начинается, когда расстояние между их центрами тяжести делается равным некоторой величине l . Затем это расстояние будет меньше l , потом снова начнет расти, и, когда оно вновь станет равным l , соударение закончится. В природе, разумеется, момент начала соударения, вероятно, не столь резко определен. Наши выводы не изменятся, если соударения определять так,

¹⁵ *Stefan J* — Wien. Ber., 1872, Bd 65, S. 45.

как в моей предыдущей статье ¹⁶. Все-таки для простоты я сохраняю высказанное выше предположение, которое, впрочем, не уступает другим в общности. Я просто предположил, что взаимодействие не имеет места, если расстояние между тяжелыми точками больше l . Если расстояние равно l , то во многих случаях взаимодействие все еще может быть равным нулю и начнется несколько позднее, когда расстояние станет меньше l . Чтобы определить состояние молекулы в некоторый момент времени t , представим три фиксированных в пространстве взаимно перпендикулярных направления. Проведем через точку, в которой в момент времени t находится центр нашей молекулы, три прямоугольных координатных оси параллельно этим трем направлениям и обозначим координаты материальных точек нашей молекулы относительно этих осей в момент t через $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \xi_r$. Пусть c_1 — скорость первого атома и u_1, v_1, w_1 — компоненты скорости в направлениях координатных осей; эти же величины для второго атома будут c_2, u_2, v_2, w_2 , для третьего — c_3, u_3, v_3, w_3 и т. д. Тогда состояние этой молекулы в момент времени t будет полностью определяться заданием значений $6r-3$ величин

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \xi_{r-1}, \eta_{r-1}, \zeta_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, u_r; \quad (A)$$

ξ_r, η_r, ζ_r — функции остальных ξ, η, ζ , так как центр массы нашей молекулы есть начало системы координат. Координаты центра тяжести нашей молекулы относительно фиксированных координатных осей определяют только положение молекулы, но не ее состояние. Когда наша молекула не сталкивается с другими молекулами, то между ее атомами действуют только внутренние силы. Следовательно, мы можем установить $6r-3$ дифференциальных уравнений, связывающих время, и $6r-3$ величин (A), которые мы назовем уравнениями движения молекулы. Эти уравнения имеют $6r-3$ интегралов, с помощью которых переменные (A) могут быть выражены как функции времени и значений этих величин в начальный момент времени. Если мы исключим из них время, то останется $6r-4$ уравнений с таким же числом произвольных постоянных интегрирования. Пусть это будут

$$\varphi_1 = a_1, \quad \varphi_2 = a_2, \quad \dots, \quad \varphi_\rho = a_\rho,$$

где a — постоянные интегрирования, φ — функции переменных (A), $\rho = 6r-4$. Из этих уравнений можно выразить все переменные (A), кроме одной, как функции этой одной переменной и $6r-4$ постоянных интегрирования. Я всегда буду обозначать эту одну переменную через x ; это может быть либо одна из ξ, η, ζ , либо одна из u, v, w . До тех пор, пока молекула не соударяется с другой, переменные (A) удовлетворяют уравнениям движения молекулы, поэтому a остаются постоянными, а значение каждой переменной (A) зависит только от x . Я назвал поэтому $a_1, a_2, \dots, a_\rho$ константами, определяющими характер движения молекулы, а x — переменной, определяющей фазу движения. До тех пор,

¹⁶ Boltzmann *L* — Wien. Ber., 1871, Bd 63, S 397. См. статью «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа»

пока молекула не соударяется с другой, изменяется только переменная x , определяющая фазу. Но когда молекула сталкивается с другой, то значения a изменяются и меняется характер движения молекулы. Снова предположим, что в пространстве $\mathfrak{R}$ находится очень много молекул. Все эти молекулы одинаковы, т. е. все они состоят из одинакового числа материальных точек, и силы, действующие между молекулами, суть одинаковые функции относительных расстояний между ними. Если мы выделим где-нибудь в пространстве $\mathfrak{R}$ малый элемент объема R , но большой по сравнению с расстоянием между двумя молекулами, то в этом объеме окажется RN молекул, среди них

$$Rf(t, a_1, a_2, \dots, a_p) da_1 da_2 \dots da_p$$

молекул будут в момент времени t находиться в таком состоянии, при котором

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\text{ лежит между } a_1 \text{ и } a_1 + da_1, \\ \varphi_2 &\text{ лежит между } a_2 \text{ и } a_2 + da_2 \dots \end{aligned} \quad (B)$$

Постоянные a определяют характер движения молекул, поэтому, если функция f задана, то определено также и число молекул объема R , находящихся в момент времени t в различных состояниях движения. Поэтому можно сказать, что функция f определяет распределение в момент времени t различных состояний движения молекул. Я вновь предполагаю, что равномерное распределение существует уже в начальный момент времени t и, следовательно, сохраняется и все следующее время, т. е. до тех пор, пока объем R велик по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами, функция f не зависит от положения в $\mathfrak{R}$. Для краткости я буду говорить, что молекула заключена в объеме R , если ее центр тяжести находится в R . Предположим, что значение функции f в момент времени $t=0$, а именно $f(0, a_1, a_2, \dots)$, известно; мы хотим определить значение f в любой последующий момент времени. Значения постоянных a меняются только в результате соударений, поэтому f изменяется тоже только за счет столкновений, и нашей задачей является установить уравнения, определяющие изменение f . Мы снова должны подсчитать, сколько в течение определенного времени Δt происходит таких соударений, что до столкновения значения a для одной из сталкивающихся молекул лежат в пределах (B), а также таких, после которых значения a оказываются в пределах (B). Если первое число прибавить к $f(t, a_1, a_2, \dots)$, а второе вычесть, то получим число молекул, для которых a лежат в пределах (B) по прошествии времени Δt , т. е. величину $f(t + \Delta t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots$

Теперь рассмотрим некое столкновение двух молекул; предположим, что для первой молекулы до столкновения значения переменных a лежат в пределах (B). Для второй

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\text{ лежит между } a_1' \text{ и } a_1' + da_1', \\ \varphi_2 &\text{ лежит между } a_2' \text{ и } a_2' + da_2' \end{aligned} \quad (C)$$

и т. д. Этим, конечно, столкновение не определено полностью; должны быть также заданы фазы двух соударяющихся молекул и их относительные положения в начале столкновения. Пусть фаза первой молекулы задана тем, что для нее

$$x \text{ лежит между } x \text{ и } x+dx, \quad (D)$$

а фаза второй такова, что

$$x' \text{ лежит между } x' \text{ и } x'+dx'. \quad (E)$$

Для того чтобы определить относительное положение двух молекул в начале столкновения, обозначим угол между линией центров и осью x через ϑ , угол между плоскостью xu и плоскостью, проведенной через ось x параллельно линии центров, — через ω , и предположим, что в начале столкновения

$$\vartheta \text{ лежит между } \vartheta \text{ и } \vartheta+d\vartheta, \quad (F)$$

$$\omega \text{ лежит между } \omega \text{ и } \omega+d\omega.$$

Все столкновения, при которых выполняются условия (B), (C), (D), (E) и (F), я буду называть столкновениями типа (G). Следующий вопрос заключается в том, сколько столкновений типа (G) происходит в единице объема в течение некоторого времени Δt ? Мы предположим, что внутренние движения молекул столь быстры, а соударения так редки, что за время между двумя последовательными столкновениями молекула проходит не раз все возможные фазы. Тогда мы можем выбрать Δt столь большим, что каждая молекула за время Δt пройдет через все возможные фазы движения, и тем не менее столь малым, что в течение времени Δt произойдет лишь несколько столкновений, так что f изменяется медленно. Рассмотрим некоторую определенную молекулу, характер движения которой определяется пределами (B), назовем ее ради краткости (B) молекулой. Предположим, что она пройдет через все возможные фазы несколько раз в течение времени Δt ; можно показать, что сумма всех отрезков времени, когда молекула находится в фазе (D) в интервале времени Δt , так относится к полному времени Δt , как sdx относится к $\int sdx$, т. е. сумма всех этих времен

$$\tau = \Delta t \frac{sdx}{\int sdx}, \quad (48)$$

где s определяется следующим уравнением:

$$\frac{1}{s} = \sum \pm \frac{\partial a_1}{\partial \xi_1} \frac{\partial a_2}{\partial \eta_1} \dots \frac{\partial a_p}{\partial \omega_r}.$$

Интегрирование проводится по всем возможным значениям x , т. е. по всем возможным фазам. Произведение sdx следует всегда брать с положительным знаком.

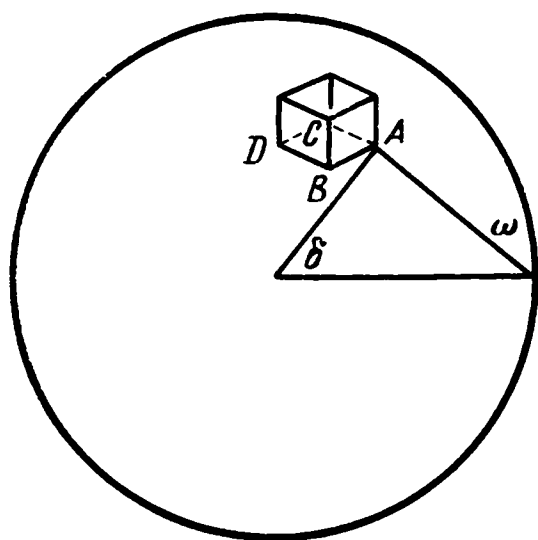


Рис. 4

В функциональном определителе содержатся производные по всем $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_{r-1}, u_1, v_1, \dots, w_r$, кроме x ; следовательно, он должен быть функцией x и постоянных интегрирования a . Можно показать, что только что сформулированная теорема доказывается совершенно аналогично принципу последнего множителя Якоби; так как я уже доказал ее в предыдущей статье¹⁷, я не буду повторять доказательство. Я также показал, что ситуация не изменяется, если одной переменной недостаточно для определения фазы. Полная длина всего пути, совершенного центром тяжести молекулы

(В) относительно центра тяжести молекулы (С) в течение всего времени, обозначенного выше через τ , равняется $\gamma\tau$, где γ — относительная скорость центров двух молекул. Если мы теперь опишем вокруг центра тяжести молекулы (В) сферу радиуса l , тогда все точки этой сферы, для которых углы ϑ и ω лежат в пределах (F), образуют бесконечно малый прямоугольник $ABCD$ (рис. 4) с поверхностью $l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega$. Если мы представим, что этот прямоугольник жестко связан с центром молекулы (В), то длина пути, который он проделывает в течение τ по отношению к молекуле (С), также равна $\gamma\tau$. Все эти пути образуют одинаковый угол с координатными осями (с точностью до бесконечно малых величин); следовательно, они образуют такой же угол (ϵ) с плоскостью прямоугольника $ABCD$, так как скорости всех атомов молекулы (В) условиями (В) и (D) заключены между бесконечно близкими границами. Полный объем, описываемый прямоугольником $ABCD$ в течение времени τ при движении его с присущей ему относительной скоростью относительно (С), равен

$$V = l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega \sin \epsilon \cdot \gamma\tau, \quad (49)$$

и нетрудно видеть, что все молекулы, лежащие внутри этого объема, соударяются с молекулой (В) таким образом, что выполняются условия (F). Теперь вопрос заключается в том, чтобы найти, сколько молекул вид движения которых (С), а фаза (Е), лежат в этом объеме. Мы знаем, что в единице объема число молекул, вид движения которых (С), равняется $f(t, a_1', a_2', \dots) da_1' da_2' \dots$ тогда, так как распределение видов движения однородно, в объеме V таких молекул должно быть

$$V f(t, a_1', a_2', \dots) da_1' da_2' \dots$$

Однако не все эти молекулы имеют фазу (Е). А именно, число молекул, имеющих эту фазу, так относится к их полному числу, как вре-

¹⁷ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1871, Bd. 63, S. 679—711 См статью «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии».

мя, в течение которого молекула находится в фазе (Е), относится ко времени, за которое молекула проходит через все возможные фазы. Соответственно, как и в уравнении (48), мы можем записать это как отношение $s'dx'$ к $\int s'dx'$, где

$$\frac{1}{s'} = \sum \pm \frac{\partial a'_1}{\partial \xi'_1} \frac{\partial a'_2}{\partial \eta'_1} \dots$$

Тогда это число равно

$$v = Vf(t, a'_1, a'_2, \dots) \frac{s'dx'}{\int s'dx'} \quad (50)$$

Мы предположим, что среди молекул со свойствами (С) различные фазы распределяются за время τ так же, как за время Δt , так, что не всегда фаза (D) совпадает с (Е) или что также фаза (Е) никогда (или очень редко) не существует одновременно с фазой (D). Если период колебаний молекул (С) несоизмерим с периодом колебаний молекул (В), тогда это очевидно. Однако если периоды колебаний всех или некоторых пар молекул соизмеримы, тогда это предположение должно приниматься как свойство начального распределения состояний, которое затем сохраняется для всех последующих времен. Выражение (50) дает нам число молекул в объеме V , для которых выполняются условия (С) и (Е), и мы знаем, что все молекулы, и только они, в течение времени Δt столкнутся с молекулами (В) таким образом, что при этом будут выполнены условия (С), (D), (Е) и (F). Число молекул в единице объема со свойствами (В) равно $f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots$, если мы умножим его на v , мы получим $dn = v f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots$ — число пар молекул, которые сталкиваются в единице объема в течение времени Δt таким образом, что выполняются все пять условий (В), (С), (D), (Е) и (F); это и есть число столкновений типа (G) за это время. Приняв во внимание уравнения (48) — (50), получим для этого числа значение

$$dn = \frac{f(t, a_1, a_2, \dots) f(t, a'_1, a'_2, \dots)}{\int s dx \int s' dx'} l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon d\vartheta d\omega \Delta t \times \\ \times s dx da_1 da_2 \dots s' dx' da'_1 da'_2 \dots \quad (51)$$

Если значения величин

$$a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots, x, x', \vartheta, \omega \quad (J)$$

в начале столкновения заданы, тогда природа столкновения полностью охарактеризована и можно вычислить значения этих величин в конце столкновения. Эти значения после столкновения мы обозначим соответствующими заглавными буквами. Эти величины

$$A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots, X, X', \Theta, \Omega \quad (K)$$

могут быть выражены как функции переменных (J). Я обозначу совокупность условий (B), (C), (D), (E) и (F) как условие (G). Все соударения, для которых значения переменных в начале столкновения удовлетворяют (G), будут происходить одинаковым образом. Следовательно, в конце соударений значения переменных также будут лежать внутри бесконечно близких пределов. Будем предполагать, что для всех таких, и только таких, соударений переменные после столкновения лежат в пределах

$$\begin{aligned} A_1 \text{ и } A_1 + dA_1, \quad A_2 \text{ и } A_2 + dA_2, \dots, \quad A_1' \text{ и } A_1' + dA_1', \\ A_2' \text{ и } A_2' + dA_2', \dots, \quad X \text{ и } X + dX, \quad X' \text{ и } X' + dX', \quad (H) \\ \Theta \text{ и } \Theta + d\Theta, \quad \Omega \text{ и } \Omega + d\Omega. \end{aligned}$$

Так как переменные (K) есть функции переменных (J), мы можем в выражении (51) заменить дифференциалы величин (J) дифференциалами величин (K), например вместо четырех дифференциалов $dx, dx', d\vartheta$ и $d\omega$ мы можем ввести дифференциалы A_1, A_2, A_1' и A_2' , заметим, впрочем, что необязательно брать именно четыре величины A_1, A_2, A_1' и A_2' , наоборот, мы могли бы выбрать вместо них любые другие четыре переменных из (K). Тогда получим

$$dn = \frac{f(a_1, a_2, \dots) f(a_1', a_2', \dots)}{\int s dx \int s' dx'} ss' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon \Delta t da_1 da_2 \dots \\ \dots da_p da_1' da_2' \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_3 dA_4,$$

где

$$\frac{1}{s_1} = \sum \pm \frac{\partial A_1'}{\partial x} \frac{\partial A_2}{\partial x'} \frac{\partial A_1'}{\partial \vartheta} \frac{\partial A_2'}{\partial \omega}.$$

Это есть число столкновений, происходящих в единице объема в течение времени Δt , таких, что до столкновения величины $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p'$ лежат в пределах (B) и (C), а после столкновения A_1, A_2, A_1', A_2' лежат между A_1 и $A_1 + dA_1, \dots, A_2'$ и $A_2' + dA_2'$. Если в этом выражении мы зафиксируем $a_1, a_2, \dots, a_p$ и проинтегрируем по $a_1', a_2', \dots, a_p', A_1, A_2, A_1', A_2'$ по всем возможным значениям этих величин, то мы получим все столкновения, происходящие в единице объема в течение Δt , ограниченные единственным условием, а именно, что для одной из сталкивающихся молекул все a до столкновения лежат в пределах (B). Это число таково:

$$dn' = da_1 da_2 \dots da_p \Delta t \iint \dots \frac{f(t, a_1, a_2, \dots) f(t, a_1', a_2', \dots)}{\int s dx \int s' dx'} \times \\ \times ss' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1' da_2' \dots dA_1' dA_2'. \quad (53)$$

Каждое такое столкновение уменьшает на единицу число молекул в единице объема, для которых все a лежит в пределах (B), поэтому мы должны вычесть из $f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2$ число dn' , тогда получим число

тех молекул, для которых в течение Δt величины a по-прежнему лежат в пределах (В). Кроме того, мы должны прибавить число столкновений, при которых все a лежат в пределах (В) после, а не до столкновения. Пусть это число dN' . Тогда $\int f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots da_p - dn' - dN'$ есть число молекул, для которых все a лежат в пределах (В) в момент времени $t + \Delta t$. Следовательно,

$$\int f(t, a_1 a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_p - dn' - dN' = \int f(t + \Delta t, a_1 a_2, \dots) da_1 da_2 \dots da_p \quad (54)$$

Число dN' можно найти следующим образом. Мы получили выражение (51) для числа столкновений, которые удовлетворяют условиям (Г) до соударения. Для всех этих столкновений переменные удовлетворяют условиям (Н) в конце столкновения. Для того чтобы получить число столкновений, для которых значения переменных удовлетворяют в начале столкновения условиям, полностью идентичным (Н), за исключением того, что мы поменяли местами центры двух молекул, так что линия центров имеет противоположное направление, нам надо только в выражении (51) поменять малые и большие буквы. Тогда

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2, \dots) f(t, A'_1, A'_2, \dots)}{\int S dX \int S' dX'} SS' l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times \\ \times d\Theta d\Omega \Delta t dX dA_1 dA_2 \dots dA_p dX' dA'_1 dA'_2 \dots dA'_p, \quad (55)$$

где S, S', E образуются из s, s', e путем замены переменных (J) переменными (K). Однако для всех этих столкновений значения переменных в конце столкновения будут лежать в пределах (Г). Ибо ясно, что соударение, в начале которого выполняются условия (Г), будет происходить прямо противоположным образом такому столкновению, для которого вначале удовлетворяются условия, аналогичные (Н). Тогда как для первых столкновений условия (Н) выполняются в конце, для последних, наоборот, в конце выполняются условия типа (Г). Таким образом, формула (55) определяет число столкновений, которые происходят в единице объема за Δt и в конце которых значения переменных удовлетворяют условиям (Г). Далее заменим дифференциалы X, X', Θ и Ω дифференциалами переменных a_1, a_2, a'_1, a'_2 и получим

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2, \dots) f(t, A'_1, A'_2, \dots)}{\int S dX \int S' dX'} SS' S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times \\ \times \Delta t dA_1 dA_2 \dots dA_p dA'_1 \dots dA'_p da_1 da_2 da'_1 da'_2.$$

В этой формуле

$$\frac{1}{S_1} = \sum \pm \frac{\partial a_1}{\partial X} \frac{\partial a_2}{\partial X'} \frac{\partial a'_1}{\partial \Theta} \frac{\partial a'_2}{\partial \Omega}$$

частные производные в функциональном определителе берутся в предположении, что все a выражены как функции независимых величин (Г).

Теперь, если вместо дифференциалов переменных $A_3 A_4 A_5 \dots A_p A'_3 \dots$

... A_p' , мы введем дифференциалы переменных $a_3 a_4 \dots a_p a_3' \dots a_p'$, то получим

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2, \dots) f(t, A_1', A_2', \dots)}{\int S dX \int S' dX'} SS' S_1 \sigma l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times \\ \times \Delta t da_1 da_2 \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2', \quad (56)$$

где

$$\sigma = \sum \pm \frac{\partial A_3}{\partial a_3} \frac{\partial A_4}{\partial a_4} \dots \frac{\partial A_p'}{\partial a_p'}.$$

В этом функциональном определителе $A_3, A_4, \dots, A_p'$ следует рассматривать как функции независимых переменных $a_1, a_2, \dots, a_p', A_1, A_2, A_1', A_2'$. Будем считать в выражении (56), что все величины выражаются как функции $a_1, a_2, \dots, a_p, a_1', \dots, a_p', A_1, A_2, A_1', A_2'$. Кроме того, мы зафиксировали $a_1, a_2, \dots, a_p$ и теперь интегрируем по $a_1', a_2', \dots, A_2'$ по всем возможным значениям этих переменных. Тем самым мы получим число столкновений, после которых для одной из сталкивающихся молекул значения a лежат в пределах (B), все остальные условия произвольны; тогда мы получим в точности величину, обозначенную dN' :

$$dN' = da_1 da_2 \dots da_p \Delta t \iint \frac{f(t, A_1, \dots) f(t, A_1', \dots)}{\int S dX \int S' dX'} \times \\ \times SS' S_1 \sigma l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E da_1' da_2' \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (57)$$

Разложим правую часть уравнения (54) в ряд по степеням Δt и возьмем только члены первого порядка, что допускается для очень маленьких Δt . Тогда оно переходит в

$$\frac{\partial f(t, a_1, a_2, \dots)}{\partial t} da_1 da_2 \dots da_p \Delta t = -dn' + dN'. \quad (58)$$

Прежде чем подставить сюда значения dn' и dN' , я напомним соотношение, которое я уже доказал в предыдущей статье¹⁸. Уравнение (19), выведенное в этой статье, в наших теперешних обозначениях имеет вид $\gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \dots d\omega, d\vartheta d\omega = \Gamma \sin \Theta \sin E d\xi_1 d\eta_1 \dots d\Omega$,

если $\xi_1, \eta_1, \dots$ обозначают значения $\xi_1, \eta_1, \dots$ в конце соударения. Теперь, если мы введем в это уравнение $a_1, a_2, \dots, a_p'$ вместо $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega$, то оно примет вид

$$ss' \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da_p' dx dx' d\vartheta d\omega = \\ = SS' \Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA_p' dX dX' d\Theta d\Omega,$$

¹⁸ Boltzmann L — Wien. Ber., 1871, Bd. 63, S. 397. См. с. 62—82 наст. кн.

где s и S имеют тот же смысл, что и раньше. Если в левой и правой частях этого выражения подставить dA_1, dA_2, dA_1', dA_2' вместо $dx_1, dx', d\vartheta, d\omega$, то получим

$$ss's_1\gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2' = \\ = SS'S_1\Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA_p' da_1 da_2 da_1' da_2'.$$

Если ввести в правой стороне этого уравнения вместо дифференциалов $A_3, A_4, \dots, A_p, A_3', \dots, A_p'$ дифференциалы $a_3, a_4, \dots, a_p, a_3', \dots, a_p'$, то можно сократить все дифференциалы, и тогда получим

$$ss's_1\gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon = SS'S_1\Gamma \sigma \sin \Theta \sin E \dots \quad (59)$$

Теперь подставим в уравнение (58) значения (53) и (57) для dn' и dN' . Если мы сократим на $da_1 da_2 \dots da_p \Delta t$, объединим два интеграла в правой части в один и, наконец, учтем уравнение (59), то получим

$$\frac{\partial f(t, a_1, a_2, \dots, a_p)}{\partial t} = \iint \dots \left[\frac{f(t, A_1, A_2, \dots) f(t, A_1', A_2', \dots)}{\int S dX \int S' dX'} - \right. \\ \left. - \frac{f(t, a_1, a_2, \dots) f(t, a_1', a_2', \dots)}{\int s dx \int s' dx'} \right] ss's_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1' da_2' \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (60)$$

Это основное уравнение, которое определяет изменение функции $f(t, a_1, a_2, \dots)$ с возрастанием времени. Нужно считать, что все величины выражаются как функции $2p+4$ величин $a_1, a_2, \dots, a_p, \dots, a_1', \dots, \dots, a_p', A_1, A_2, A_1', A_2'$, которые полностью определяют соударение (за исключением его абсолютного положения в пространстве) [°].

Если выразить $\int s dx$ как функцию этих $2p+4$ переменных, получается величина $\int S dX$; если поменять большие и малые буквы и, наконец, выразить $A_3, A_4, \dots$ как функции $2p+4$ переменных, то получается аналогичная величина $\int S' dX'$. Сразу видно, что левая часть уравнения (60) равна нулю тогда, когда выражение в квадратных скобках обращается в нуль при всех значениях переменных, ибо тогда необходимо равен нулю весь интеграл, и это тот же самый результат, который я получил в другой форме в уже цитированной статье по тепловому равновесию многоатомных молекул, правда в несколько иной форме. Остается только доказать, что интеграл в (60) равен нулю только тогда, когда подынтегральное выражение обращается в нуль, противное может случиться потому, что подынтегральное выражение оказывается то положительным, то отрицательным. Чтобы получить искомое доказательство, поступим так же, как и раньше, в теории свойств одноатомных молекул. Так как функциональный определитель s есть функция только $x, a_1, a_2, \dots, a_p$, а пределы интеграла $\int s dx$ зависят только от a , то последний интеграл есть функция $a_1, a_2, \dots, a_p$.

Следовательно, $f(t, a_1, a_2, \dots) / \int s dx$ — функция $t, a_1, a_2, \dots, a_p$, и мы положим

$$\frac{f(t, a_1, a_2, \dots, a_p)}{\int s dx} = \bar{\varphi}(t, a_1, a_2, \dots, a_p). \quad (61)$$

Кроме того, мы положим для краткости

$$ss's_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon = p.$$

Тогда мы можем записать уравнение (13) в более короткой форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(t, a_1, a_2, \dots)}{\partial t} \int s dx = \iint \dots [\varphi(t, A_1, A_2, \dots) \times \\ \times \varphi(t, A'_1, A'_2, \dots) - \varphi(t, a_1, a_2, \dots) \varphi(t, a'_1, a'_2, \dots)] \times \\ \times p da'_1 da'_2 \dots da'_p dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \end{aligned} \quad (62)$$

Величина p обладает двумя свойствами, которые будут использованы позднее. Во-первых, она симметрична относительно переменных

$$a_1, a_2, \dots, a_p, A_1, A_2 \text{ и } a'_1, a'_2, \dots, a'_p, A'_1, A'_2,$$

т. е. она не изменяет своего значения, если одновременно заменить a'_1 на a_1 , а a'_2 на a_2 ... и т. д. и наоборот. Ибо это означает просто, что состояние, которое имела первая из двух сталкивающихся молекул до перестановки, приписывается второй и наоборот; ясно, что относительная скорость двух молекул и т. д. при этом не изменяется. В том, что произведение ss' и величина s_1 также симметричны, можно убедиться, просто взглянув на выражения для этих величин. Во-вторых, p — существенно положительная величина, так как число dn , выражаемое формулой (52), должно быть положительным, а в это выражение для dn , кроме p , входят только положительные множители (мы предполагаем, что дифференциалы во всяком случае всегда положительны); следовательно, p тоже положительна. Введем

$$E = \iint \dots \varphi(t, a_1, a_2, \dots) \int s ds \log \varphi(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots da_p, \quad (63)$$

где $\log$ означает натуральный логарифм, а интегрирование ведется по всем возможным значениям a , так что E — функция только времени. Найдем ее производную по времени t . Так как пределы интегралов, определяющих E , не зависят от t , мы можем получить dE/dt , дифференцируя по t под знаком интеграла, так как величины под знаком интеграла содержат t явно, а a — это переменные, по которым мы интегрируем. Мы знаем, что $\int s dx$ не зависит от времени; только $\varphi(t, a_1, a_2, \dots)$ содержит t . Если мы примем во внимание, что

$$\iint \dots \varphi(t, a_1, a_2, \dots) \int s dx da_1 da_2 \dots da_p$$

есть полное число молекул в единице объема, так что его производная по времени равна нулю, то мы получим

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \frac{\partial \varphi(t, a_1, a_2, \dots)}{\partial t} \log \varphi(t, a_1, a_2, \dots) \cdot \int s d\mathbf{x} da_1 da_2 \dots da_p.$$

Если мы подставим вместо $\partial \varphi(t, a_1, a_2, \dots)/\partial t$ его значение из уравнения (62) и напомним для краткости $\varphi(t, a_1, a_2, \dots) = \varphi$, $\varphi(t, a_1', a_2', \dots) = \varphi'$, $\varphi(t, A_1, A_2, \dots) = \Phi$, $\varphi(t, A_1', A_2', \dots) = \Phi'$, тогда получится

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \varphi \cdot [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_p da_1' \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (64)$$

В определенном интеграле в правой части (64) мы можем обозначить переменные интегрирования, как нам угодно. Мы можем, например, поменять $a_1, a_2, \dots, A_2$ на $a_1', a_2', \dots, A_2'$ и наоборот. От этого не изменится ни p , ни величина в квадратных скобках, только $\log \varphi$ заместится $\log \varphi'$; если мы изменим порядок интегрирования, то найдем, что интегрирование ведется в таком же порядке, как раньше:

$$dE/dt = \iint \dots \log \varphi' [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (65)$$

Теперь заменим те a , которые в выражении (64) обозначены малыми латинскими буквами, на заглавные и наоборот, мы получим

$$dE/dt = \iint \dots \log \Phi [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] P dA_1 dA_2 \dots dA_p' da_1 da_2 da_1' da_2', \quad (66)$$

где

$$P = SS' S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E.$$

Таким образом, мы получили P , выразив p как функцию $2p+4$ переменных величин $a_1, a_2, \dots, a_p' A_1, \dots, A_2'$ и поменяв местами малые и большие буквы. Однако мы знаем, что $A_3, A_4, \dots, A_p, A_3', \dots, A_p'$ могут быть выражены как функции $a_1, a_2, \dots, a_p', A_1, A_2, A_1', A_2'$. Поэтому в формуле (66) мы можем заменить дифференциалы $A_3 A_4 \dots A_p A_3' A_4' \dots A_p'$ дифференциалами $a_3 a_4 \dots a_p a_3' a_4' \dots a_p'$, что снова является чисто формальным приемом. Действительно, мы можем под знаком интеграла вместо переменных, по которым мы интегрируем, ввести произвольные другие функции этих переменных; следовательно, если мы хотим, и те, которые ранее мы обозначали $a_3, a_4, \dots$, выразить через $A_3, A_4, \dots$. Уравнение (66) тем самым примет вид

$$dE/dt = \iint \dots \log \Phi (\varphi \varphi' - \Phi \Phi') P \sigma da_1 da_2 \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2',$$

или вследствие уравнения (59)

$$dE/dt = \iint \dots \log \Phi [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] p da_1 da_2 \dots da_p' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (67)$$

Во всех формах этого уравнения интегрирование проводится по всем

возможным значениям переменных. Если, наконец, мы поменяем снова $a_1 a_2, \dots, A_2$ на $a_1' a_2', \dots, A_2'$, то получим

$$dE/dt = \iint \dots \log \Phi' [\varphi\varphi' - \Phi\Phi'] p da_1 da_2 \dots da_p dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \quad (68)$$

Если теперь мы сложим уравнения (64), (65), (67) и (68), а затем разделим на 4, то в результате получим

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4} \iint \dots \log \left[\frac{\varphi\varphi'}{\Phi\Phi'} \right] [\Phi\Phi' - \varphi\varphi'] p da_1 da_2 \dots dA_2'.$$

Так как p всегда величина положительная, то из этого выражения немедленно следует, что dE/dt никогда не может быть положительной, а значит, E может только убывать или оставаться константой. Последняя ситуация может иметь место, только если выражение в скобках, т. е.

$$\varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_p) \varphi(t, a_1', a_2', \dots, a_p') - \varphi(t, A_1, A_2, \dots, A_p) \times \\ \times \varphi(t, A_1', A_2', \dots, A_p'), \quad (69)$$

обращается в нуль для всех значений переменных. Следовательно, распределение состояний не может периодически колебаться между определенными пределами, и с возрастанием времени выражение (69) в целом должно обращаться в нуль.

Смысл проделанного преобразования уравнения (64) можно прояснить, если, как и в случае одноатомных молекул газа, выразить интеграл в виде суммы. Положим

$$a_1 = b_1 \varepsilon, \quad a_2 = b_2 \varepsilon, \dots, a_p = b_p \varepsilon, \quad A_1 = B_1 \varepsilon \dots,$$

где ε — некая произвольная очень малая величина, а b — целые числа. Кроме того,

$$\varphi(t, a_1, a_2, \dots) = \omega_{b_1 b_2 \dots}, \quad \int s dx = v_{b_1 b_2 \dots}, \quad \varepsilon^{2p+4} p = D_{B_1 B_2 \dots B_1' B_2' \dots}^{b_1 b_2 \dots b_1' b_2' \dots}.$$

Так как D зависит от всех переменных, то мы должны ввести в обозначения $2p+4$ индекса, остальные индексы добавляем для симметрии. Все v — это константы, значения которых, вообще говоря, зависят от индексов; ω — функции времени. Система обыкновенных дифференциальных уравнений, которой мы заменяем (64), имеет следующий вид:

$$v_{b_1 b_2 \dots} \frac{d\omega_{b_1 b_2 \dots}}{dt} = \sum D_{B_1 B_2 \dots B_1' B_2' \dots}^{b_1 b_2 \dots b_1' b_2' \dots} [\omega_{B_1 B_2 \dots} \omega_{B_1' B_2' \dots} - \omega_{b_1 b_2 \dots} \omega_{b_1' b_2' \dots}]. \quad (70)$$

Суммирование проводится по всем возможным значениям $b_1', b_2', \dots, B_1, B_2, \dots$. В самом уравнении (70) $b_1, b_2, \dots, b_p$ могут принимать самые различные значения. Оно представляет собой поэтому систему многих дифференциальных уравнений. В наших теперешних обозначениях уравнение (59) читается так:

$$D_{B_1 B_2 \dots B_1' B_2' \dots}^{b_1 b_2 \dots b_1' b_2' \dots} = D_{B_1 B_2' \dots B_1 B_2 \dots}^{b_1' b_2' \dots b_1 b_2 \dots} = D_{b_1 b_2 \dots b_1' b_2' \dots}^{B_1 B_2 \dots B_1' B_2' \dots}.$$

Из этого уравнения и из системы уравнений (70) легко найти, что производная от

$$\sum v_{b_1 b_2 \dots} w_{b_1 b_2 \dots} \log w_{b_1 b_2 \dots}$$

никогда не может быть положительной. В этом последнем выражении суммирование проводится по всем возможным значениям $b_1 b_2 \dots b_r$. Таким образом, эта величина непрерывно уменьшается до тех пор, пока равенство

$$w_{b_1 b_2 \dots} w_{b_1' b_2' \dots} = w_{B_1 B_2 \dots} w_{B_1' B_2' \dots}$$

выполняется для всех возможных значений $b_1 b_2 \dots b_r$ и для всех совместных с ними значений $B_1 B_2 \dots B_1' B_2' \dots$. Ибо D не может стать равным нулю ни при какой совокупности индексов, обозначающих все возможные состояния молекул. Если бы это было так, то некоторые соударения имели бы нулевую вероятность. Теперь мы перепишем величину E , заданную уравнением (63), в иной форме. Мы видели, что функция

$$f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots da_r \frac{sdx}{\int sdx} = \varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_r) da_1 [da_2 \dots da_r sdx]$$

есть число молекул в единице объема в момент t , для которых выполняются условия (B) и (D). Введем вместо дифференциалов величин $a_1, a_2, \dots, a_r$ дифференциалы величин $\xi_1, \eta_1, \zeta_{r-1}, u_1, v_1, \dots, w_r$, тогда это выражение примет вид

$$\varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r.$$

Если мы снова выразим $a_1, a_2, \dots, a_r$ через $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$, то φ будет функцией этих последних переменных. Далее $\varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_r)$ переходит в $F(t, \xi_1, \eta_1, \dots, w_r)$, так что

$$F d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r$$

есть число молекул в единице объема, для которых ξ_1 лежит между ξ_1 и $\xi_1 + d\xi_1$, $\dots, w_r$ между w_r и $w_r + dw_r$. Тогда мы можем написать выражение для E в виде

$$E = \iint \dots F \log F s dx da_1 da_2 \dots da_r,$$

или, если ввести дифференциалы $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$,

$$E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r. \quad (71)$$

Замечу, что если в одном и том же объеме R содержится несколько родов молекул, то вычисления проводятся аналогичным образом. Обозначим соответствующие величины для молекул второго рода звездочкой, тогда величина

$$E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r + \iint \dots F^* \log F^* d\xi_1^* d\eta_1^* \dots dw_r^* + \dots$$

не может никогда возрасти.

V. МОЛЕКУЛЫ ИСПЫТЫВАЮТ МЕЖДУ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ СОУДАРЕНИЯМИ НЕ ОЧЕНЬ МНОГО КОЛЕБАНИЙ

В предыдущем разделе я предполагал, что каждая молекула совершает очень большое число колебаний между двумя последовательными соударениями. Можно легко показать, что в случае, когда это не так, величина E , определенная уравнением (71), все равно не может возрасти. Для удобства обозначим число молекул в единице объема, для которых в момент времени t переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$ лежат между пределами

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1 \dots \omega_r \text{ и } \omega_r + d\omega_r, \quad (L)$$

через $f(t, \xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r$; f — та же функция, которую в предыдущем разделе мы обозначили через F . Можно доказать, что величина E не изменяется в результате внутренних движений атомов в молекулах, и, следовательно, если молекулы не сталкиваются друг с другом, то E остается постоянной. Переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r$ определяются дифференциальными уравнениями, которые мы называли уравнениями движения молекулы. Вследствие этих уравнений в момент времени $t + \delta t$ переменные той и только той молекулы, которые в момент времени t лежали в пределах (L), теперь будут лежать в пределах

$$\xi_1' \text{ и } \xi_1' + d\xi_1' \dots \omega_r' \text{ и } \omega_r' + d\omega_r'. \quad (M)$$

В статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа»¹⁹ я показал, что

$$d\xi_1' d\eta_1' \dots d\omega_r' = d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r \quad {}^{20}.$$

Если соударения не произошло, тогда число молекул с переменными, находящимися в пределах (M) в момент времени $t + \delta t$, будет равно числу молекул, переменные которых в момент времени t лежат в пределах (L). Число первых и последних молекул будет равным, так как это одни и те же молекулы. Но число молекул в единице объема, у которых в момент $t + \delta t$ переменные лежат в пределах (M), есть

$$f(t + \delta t, \xi_1', \dots, \omega_r') d\xi_1' \dots d\omega_r';$$

а число молекул в единице объема в момент t , для которых переменные лежат в пределах (L), равно

$$f(t, \xi_1, \dots, \omega_r) d\xi_1 \dots d\omega_r.$$

¹⁹ Boltzmann *L* — Wien. Ber., 1871, Bd. 63, S. 397—418. См. «О тепловом равновесии».

²⁰ Если желательно вести вычисления с конечными величинами, то уравнение приобретает вид

$$\lim \frac{d\xi_1' d\eta_1' \dots d\omega_r'}{d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r} = 1.$$

Таким образом,

$$f(t + \delta t, \xi_1', \dots, \omega_r') d\xi_1' \dots d\omega_r' = f(t, \xi_1, \dots, \omega_r) d\xi_1 \dots d\omega_r. \quad (72)$$

(Мы предполагаем в газе везде однородное распределение состояний.)
Приняв во внимание уравнение (72), получим

$$f(t + \delta t, \xi_1', \dots, \omega_r') = f(t, \xi_1, \dots, \omega_r).$$

Таким образом, если мы $f(t, \xi_1, \dots, \omega_r)$ обозначим через f , а $f(t + \delta t, \xi_1', \dots, \omega_r')$ через f' , то получим

$$f' \log f' d\xi_1' d\eta_1' \dots d\omega_r' = f \log f d\xi_1 \dots d\omega_r \quad (73)$$

Так как уравнение (73) выполняется для каждой системы дифференциалов, то мы получим равные выражения, если обе части проинтегрируем по всем возможным значениям переменных. Таким образом,

$$\int \dots \int f' \log f' d\xi_1' \dots d\omega_r' = \int \dots \int f \log f d\xi_1 \dots d\omega_r,$$

где мы должны взять интегралы по всем возможным значениям переменных в обеих частях (безразлично, как мы обозначим переменные). Следовательно, можно написать так:

$$\begin{aligned} \int \dots \int f(t + \delta t, \xi_1 \dots \omega_r) \log f(t + \delta t, \xi_1 \dots \omega_r) d\xi_1 \dots d\omega_r \\ = \int \dots \int f \log f d\xi_1 \dots d\omega_r \end{aligned}$$

Здесь правая часть есть значение E в момент времени $t + \delta t$, а левая — в момент времени t . Так как они равны, то значение не изменяется, хотя атомы в молекулах движутся в соответствии с их уравнениями движения, до тех пор пока молекулы не столкнутся. Вопрос заключается в том, чтобы найти, насколько E изменяется в результате столкновения. Если δt очень мало, то полное изменение E равняется сумме отдельных изменений.

Если мы обозначим приращение E в результате столкновения через δE , то

$$\delta E = \int \dots \int \log f \delta f d\xi_1 \dots d\omega_r, \quad (74)$$

где δf — величина, на которую возросла функция f за время δt в результате столкновений; следовательно, число молекул в единице объема (δN), которые в результате столкновений за время δt приобрели состояние (L), на $\delta f d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r$ больше, чем число молекул (δn), которые в результате столкновений покинули это состояние, так что

$$\delta N - \delta n = \delta f d\xi_1 d\eta_1 \dots d\omega_r. \quad (75)$$

Для краткости мы говорим, что молекула находится в состоянии (L), вместо длинного выражения «переменные $\xi_1, \eta_1 \dots \omega_r$, определяющие состояние данной молекулы, лежат в пределах (L)». Я предполагаю, что соударение двух молекул начинается, когда расстояние между их

центрами тяжести равно l . Угол между линией центров и осью x по-прежнему назовем ϑ ; угол между плоскостью xy и плоскостью, параллельной линии центров и проходящей через ось x , есть ω . Найдем число столкновений в единице объема за время δt , для которых в начальный момент переменные ϑ и ω лежат в пределах

$$\vartheta \text{ и } \vartheta + d\vartheta, \quad \omega \text{ и } \omega + d\omega, \quad (N)$$

причем переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, w$ одной из сталкивающихся молекул лежат в пределах (L), а переменные другой молекулы могут лежать в любых других пределах, например:

$$\xi'_1 \text{ и } \xi'_1 + d\xi'_1, \dots, w'_r \text{ и } w'_r + dw'_r. \quad (P)$$

Это число есть

$$f d\xi_1 \dots dw_r f' d\xi'_1 \dots dw'_r gl^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega \delta t,$$

где g — относительная скорость центров молекул. Для всех таких и только таких молекул ϑ и ω будут лежать в конце соударения в пределах

$$\Theta \text{ и } \Theta + d\Theta, \quad \Omega \text{ и } \Omega + d\Omega. \quad (N^*)$$

Кроме того, переменные $\xi_1, \eta_1, \dots, w$ первой молекулы будут лежать в пределах

$$\Xi \text{ и } \Xi + d\Xi, \dots, W_r \text{ и } W_r + dW_r, \quad (L^*)$$

а другой — в пределах

$$\Xi'_1 \text{ и } \Xi'_1 + d\Xi'_1, \dots, W'_r \text{ и } W'_r + dW'_r. \quad (P^*)$$

В результате каждого такого столкновения одна молекула теряет состояние (L). В целом за время δt число таких молекул

$$\delta n = f d\xi_1 \dots dw_r \delta t \iint \dots f' d\xi'_1 \dots dw'_r gl^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega,$$

причем снова интегрирование проводится по всем возможным значениям переменных. Число соударений, для которых вначале переменные лежат в пределах (L*), (N*) и (P*), есть

$$\delta v = F d\Xi_1 \dots dW_r F' d\Xi'_1 \dots dW'_r Gl^2 \sin \Theta d\Theta d\Omega \delta t. \quad (76)$$

Для всех этих соударений после столкновения переменные лежат в пределах (L), (N) и (P), так как эти соударения в точности обратны соударениям, рассмотренным ранее²¹. Так как переменные

$$\Xi_1 \dots W_r, \quad \Xi'_1 \dots W'_r, \quad \Theta, \Omega \quad (R)$$

²¹ Естественно, что при сравнении конечного состояния одного столкновения с начальным состоянием другого положения центров масс двух молекул следует поменять местами, так как вначале они движутся навстречу друг другу, а в конце удаляются друг от друга.

являются функциями переменных

$$\xi_1, \dots, w_r, \xi'_1, \dots, w'_r, \vartheta, \omega, \quad (Q)$$

то в выражении (76) можно ввести эти последние переменные (Q) вместо переменных (R). Тогда, как следует из общей теоремы, доказанной во второй части предыдущей статьи²², имеем

$$G \sin \Theta d\xi_1 \dots dW'_r d\Theta d\Omega = g \sin \vartheta d\xi_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega.$$

Следовательно, мы имеем

$$dv = FF' d\xi_1 \dots d\omega'_r \sin \vartheta gl^2 d\vartheta d\omega \delta t. \quad (77)$$

В этом уравнении мы написали F, F', j' вместо

$$f_i(t, \xi_1, \dots, W_r), \quad f(t, \xi'_1, \dots, W'_r) \text{ и } \bar{f}(t, \xi'_1, \dots, \omega'_r).$$

Функция G — это величина, которая получается, если в g поменять местами переменные (Q) и (R). В выражении (77) предполагается, что всюду переменные (R) выражаются как функции переменных (Q). Если мы интегрируем по $\xi'_1, \dots, \omega'_r, \vartheta, \omega$ по всем возможным значениям, то получаем число молекул, которые в единице объема за единицу времени в результате столкновений переходят в состояние (L), таким образом, это число, ранее обозначенное через δN . Оно равно

$$\delta N = d\xi_1 \dots d\omega_r \delta t \int \dots FF' gl^2 \sin \vartheta d\xi'_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega.$$

Если мы подставим значения δn и δN в уравнение (75), то получим

$$\delta f = \delta t \int \dots (FF' - f\bar{f}') gl^2 \sin \vartheta d\xi'_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega,$$

и если это выражение подставим в уравнение (74), то найдем

$$\delta E = \delta t \int \dots \log f (FF' - f\bar{f}') gl^2 \sin \vartheta d\xi'_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega.$$

Поменяв обозначения двух сталкивающихся молекул, найдем, как и раньше,

$$\delta E = \delta f \int \dots \log f' (FF' - f\bar{f}) gl^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots d\omega_r d\xi'_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega.$$

Введем в двух последних уравнениях вместо переменных интегрирования (Q) переменные (R), что всегда возможно, так как в определенном интеграле переменные интегрирования можно заменить произвольными функциями, затем поменяем большие и маленькие буквы, что также возможно, так как в определенном интеграле можно обозначить переменные как угодно, и получим оба уравнения:

$$\begin{aligned} \delta E &= -\delta t \int \dots \log F (FF' - f\bar{f}') gl^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots d\omega'_r d\vartheta d\omega, \\ \delta E &= -\delta t \int \dots \log F' (FF' - f\bar{f}') gl^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots d\omega_r d\vartheta d\omega. \end{aligned}$$

²² Boltzmann L — Wien Ber, 1871, Bd 63, S 397—418 См. «О тепловом равновесии»

(Заметим, что переменные (R) суть те же функции переменных (Q), что и (Q) как функции от (R).) Сложив четыре уравнения, мы найдем

$$\delta E = \frac{1}{4} \delta t \iint \dots \log \left(\frac{ff'}{FF'} \right) (FF' - ff') gl^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots d\omega_r d\vartheta d\omega.$$

Откуда следует снова, что величина E может только уменьшаться в результате столкновений, и, так как движение атомов в молекулах не меняет E , следовательно, вообще E может только убывать.

Если бы в начальный момент распределение состояний не было однородное, тогда функция f зависела бы также от координат (x, y, z), т. е. от положения точки в газе. В таком случае вместо E было бы получено более общее выражение. Если

$$f(t, x, y, z, \xi_1, \eta_1, \dots, \omega_r) dx dy dz d\xi_1 \dots d\omega_r$$

есть число молекул в элементе объема $dx dy dz$, содержащем точку (x, y, z) в момент времени t , для которых переменные, определяющие состояние лежат в пределах (L), то величина

$$E = \iiint \dots f \log f dx dy dz d\xi_1 \dots d\omega_r \quad (78)$$

не может возрасть. Для того чтобы доказать это, сформулируем проблему в еще более общем виде. Допустим, что имеется много систем материальных точек (молекул). Каждая система состоит из r материальных точек $m_1, m_2, \dots, m_r$ (m — массы точек). Пусть масса m_1 будет одной и той же для всех систем; то же относится к m_2 и т. д. Пусть x_1, y_1, z_1 — координаты точки, а u_1, v_1, w_1 — компоненты скорости точки m_1 . Пусть $x_2, y_2, \dots$ имеют аналогичный смысл; и в действительности безразлично, имеют системы координат общее начало или нет. Предполагается, что силы, действующие на любые материальные точки, — функции координат $x_1 y_1 z_1 x_2 \dots z_r$, что существует силовая функция и что эта силовая функция — одна и та же функция переменных $x_1, y_1, \dots, z_r$ для всех систем. Если обозначить через $f(t, x_1, y_1, \dots, \omega_r) \cdot dx_1 dy_1 \dots d\omega_r$ число систем, для которых переменные $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_r, u_1, \dots, \omega_r$ лежат в пределах

$$x_1 \text{ и } x_1 + dx_1 \dots \quad \omega_r \text{ и } \omega_r + d\omega_r, \quad (S)$$

и положить

$$E = \iiint \dots f \log f dx_1 dy_1 \dots d\omega_r, \quad (79)$$

то можно доказать, в точности как раньше, что E не изменяется в результате движения материальных точек системы до тех пор, пока между точками действуют только внутренние силы системы. Теперь предположим, что существует взаимодействие между материальными точками различных систем, такое, что сила взаимодействия двух точек есть функция расстояния между ними и действует по линии их центров. Предполагается, что если начинается взаимодействие между двумя системами, то никогда (или почти никогда) третья система одновремен-

но не взаимодействует с этими двумя. В остальном оно может быть совершенно произвольным (Например, взаимодействие двух систем может произойти, когда материальная точка одной из них подойдет необычно близко к другой). Тогда число пар систем, взаимодействующих в течение времени δt , так что переменные, определяющие состояние одной системы, вначале лежат в пределах (S) , а переменные, определяющие состояние другой системы, лежат в пределах

$$x_1' \text{ и } x_1' + dx_1' \dots w_r' \text{ и } w_r' + dw_r',$$

есть

$$f(t, x_1, \dots, w_r) f(t, x_1', \dots, w_r') dx_1 \dots dw_r dx_1' \dots dw_r' dt \cdot \varphi, \quad (80)$$

φ — функция относительных расстояний и скоростей атомов двух систем. Если учесть тот факт, что эта функция должна обладать общим свойством, выраженным уравнением (19) моей статьи «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа»²³, то можно, как и ранее, доказать, что в результате взаимодействия различных систем величина E может только уменьшаться. Доказательство также можно провести и в том случае, когда системы не одинаковы, но двух или более различных родов, если только при этом в каждой из них содержится очень много молекул (Сразу видно, что смесь молекул газа с неоднородным распределением скоростей есть частный случай этого). Если силовая функция — gz , то для одноатомных молекул газа

$$f = Ae^{-h(gz - m^2 z^2)}.$$

Отсюда следует, что хорошо известная барометрическая формула, так же как и все аэростатические формулы, есть частный случай формулы для теплового равновесия.

VI. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ (81) И ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Мы доказали, что для многоатомных молекул газа в случае равновесия живой силы выражение (69) должно обращаться в нуль, а следовательно, соотношение

$$\varphi(a_1, a_2, \dots) \varphi(a_1', a_2', \dots) - \varphi(A_1, A_2, \dots) \varphi(A_1' A_2' \dots) = 0 \quad (81)$$

должно выполняться для всех возможных значений переменных

$$a_1 a_2 \dots a_1' a_2' \dots A_1 A_2 \dots A_1' A_2' \dots A_p' \quad (82)$$

Теперь мы должны найти функцию φ , удовлетворяющую этому уравнению. Ясно, что если λ — полная живая сила и работа, содержащаяся в молекуле, то $\varphi = Ae^{-h\lambda}$ (где A, h — константы) должна удовлетворять (81). Это решение я уже нашел в моей предыдущей статье²⁴. Остается только доказать, что это есть единственно возмож-

²³ Boltzmann *L* — Wien Ber, 1871, Bd 63, S 397—418

²⁴ Ibidem.

ное решение (81). Тогда как в случае одноатомных молекул газа такое доказательство совершенно просто, здесь это значительно труднее, так как в общем случае фактически невозможно дать различные уравнения, связывающие значения переменных до и после столкновения.

Для двухатомных молекул в предположении определенного вида взаимодействия молекул во время соударения возможно по крайней мере доказать, что это единственное возможное решение. Допустим, что каждая молекула состоит из двух атомов. Пусть r — расстояние между ними, и пусть $(m/2)\chi'(r)$ — сила притяжения между ними, когда молекула не взаимодействует с другой молекулой, так что $(m/2)\chi(r)$ — силовая функция. Чтобы не усложнять формулы, я предполагаю, что все атомы одинаковы по массе (более общий случай можно рассмотреть точно так же). Сумма значений силовой функции и живой силы двух атомов в молекуле остается постоянной между двумя соударениями. Эту сумму, деленную на половину массы атома, обозначим через a ; квадрат скорости центра тяжести, умноженный на 4, обозначим через b ; площадь поверхности, описываемую в единицу времени радиус-вектором, проведенным из центра тяжести одного из атомов, и умноженную на 4, обозначим через c . Тогда a, b, c — единственные постоянные интегрирования, определяющие характер траектории атома. Остальные определяют только ее положение в пространстве. Через линию центров двух молекул можно провести плоскость так, что компоненты скорости ω , перпендикулярные к этой плоскости, будут одинаковыми для обоих атомов. Эту плоскость можно назвать орбитальной плоскостью.

Пусть α — угол, который она образует с какой-либо фиксированной плоскостью, β — угол между линией пересечения орбитальной и фиксированной плоскостей и некой фиксированной линией на фиксированной плоскости. Пусть γ — угол, который образует компонента скорости центра масс молекулы, параллельная орбитальной плоскости, с линией пересечения орбитальной и фиксированной плоскостей. Пусть δ — угол, который линия апсид орбитальной кривой атома образует с линией апсид движения атома вокруг центра масс. Предположим, что свойства газа одинаковы по всем направлениям: за время между двумя последовательными столкновениями молекулы ее атомы проходят через много максимумов и минимумов расстояния между ними (апсидные положения). Наконец, пусть угол между двумя последовательными линиями апсид несоизмерим с π (за исключением бесконечно малого числа специальных кривых). Тогда $a, b, c, \omega, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ — постоянные интегрирования, обозначенные в предыдущем разделе через $a_1, a_2, \dots, a_\rho, r=2, \rho=6r-4=8$, и величина $\phi(a_1, a_2, \dots, a_\rho) da_1 \dots da_\rho$ должна иметь форму

$$\phi(a, b, c, \omega) \sin \alpha da db dc d\omega d\alpha d\beta d\gamma d\delta.$$

Из-за равноправности направлений в пространстве ϕ не может зависеть от углов α, β, γ . Из-за предположения относительно линий апсид все значения δ эквивалентны. Теперь мы рассмотрим только такие соударения, для которых ω и орбитальные плоскости двух сталкиваю-

щихся молекул идентичны. Уравнение (81) справедливо для всех соударений и, следовательно, также и для этих. Так как α не изменяется при столкновении, уравнение (81) сводится к

$$\varphi(a, b, c, \omega) \varphi(a', b', c', \omega') = \varphi(A, B, C, \omega) \varphi(A', B', C', \omega') \quad (83)$$

Теперь сделаем специальное предположение относительно взаимодействия двух молекул во время столкновения. Соударение двух молекул должно состоять в том, что атом одной молекулы сталкивается с атомом другой как упругий шар. (Пометим соударяющиеся атомы как первые в молекулах.) Теперь проведем параллельно линии центров сталкивающихся атомов в начале столкновения фиксированную ось x (любая линия центров должна быть в орбитальной плоскости) и перпендикулярно линии центров (и параллельно орбитальной плоскости) проведем фиксированную ось y . Пусть в момент начала столкновения u, v — компоненты скорости первого атома первой из двух сталкивающихся молекул в направлениях этих двух осей; пусть ξ, η — его координаты в системе координат с началом в центре тяжести молекулы и с осями, параллельными нашим фиксированным осям. Пусть u_1, v_1 — компоненты скорости второго атома первой молекулы. Обозначения для другой молекулы и для величин момента конца столкновения выбираются, как ранее. Тогда

$$\begin{aligned} a &= u^2 + v^2 + u_1^2 + v_1^2 - 2\omega^2 + \chi, \\ b &= (u + u_1)^2 + (v + v_1)^2 + 4\omega^2, \\ a' &= u'^2 + v'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + 2\omega'^2 + \chi', \\ b' &= (u' + u_1')^2 + (v' + v_1')^2 + 4\omega'^2. \end{aligned} \quad (84)$$

Столкновение обращает только x -компоненты скоростей сталкивающихся атомов, поэтому $U=u', U'=u$; все остальные заглавные буквы имеют те же значения, что и соответствующие малые. Поэтому

$$\begin{aligned} A &= u'^2 + v^2 + u_1'^2 + v_1^2 - 2\omega^2 + \chi, \\ B &= (u' + u_1)^2 + (v + v_1)^2 + 4\omega^2, \\ A' &= u^2 + v'^2 + u_1^2 + v_1'^2 + 2\omega'^2 + \chi', \\ B' &= (u + u_1')^2 + (v' + v_1')^2 + 4\omega'^2. \end{aligned} \quad (85)$$

Покажем, что если заданы произвольные значения величин

$$a, b, c, a', b', c', \omega, \omega', \quad (86)$$

то те из величин $u, v, \xi, \dots$, которые определяются состоянием системы в момент начала соударения и которые еще не определены, всегда могут быть так выбраны, чтобы заданные величины после соударения приняли значения

$$A, B, C, A', B', C', \quad (87)$$

если только выполняется уравнение живой силы и единственное условие

$$a + a' = A + A'. \quad (88)$$

Обозначим для краткости

$$b - a - B + A = g, \quad b' - a' - B' + A' = g',$$

так что величины g и g' заданы.

Получим

$$g = 2u_1(u - u'), \quad g' = 2u'_1(u' - u),$$

следовательно,

$$u' = u - \frac{g}{2u_1}, \quad u'_1 = -\frac{g'}{g} u_1, \quad (89)$$

и соответственно

$$\begin{aligned} b - B &= (u + u_1)^2 - \left(u - \frac{g}{2u_1} + u_1\right)^2, \\ b' - B' &= \left(u - \frac{g}{2u_1} - \frac{g'}{g} u_1\right)^2 - \left(u - \frac{g'}{g} u_1\right)^2. \end{aligned} \quad (90)$$

Из двух последних уравнений следует

$$b - B + b' - B' = g + g',$$

т. е. закон сохранения энергии. Он должен быть выполнен, тогда u_1 можно выбрать произвольно. Другие уравнения (90) определяют u ; уравнения (89) определяют u' и u'_1 . Уравнения (89) и (90) полностью заменяют четыре уравнения (84) и (85). Остаются, однако, другие четыре, включающие уравнения для c . Эти уравнения:

$$\begin{aligned} c &= \xi(v - v_1) - \eta(u - u_1), & c' &= \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u' - u'_1), \\ C &= \xi(v - v_1) - \eta(u' - u_1), & C' &= \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u - u'_1), \end{aligned} \quad (91)$$

откуда следует, что

$$\eta = \frac{c - C}{u' - u}, \quad \eta' = -\frac{c' - C'}{u' - u}.$$

Эти выражения заменяют два уравнения (91) и определяют η и η' . Еще должны быть выполнены четыре уравнения (84) и (85) и два уравнения (91). Так, например,

$$\begin{aligned} v^2 + v_1^2 &= a - u^2 - u_1^2 - 2\bar{\omega}^2 - \chi, \\ (v + v_1)^2 &= b - (u + u_1)^2 - 4\bar{\omega}^2, \end{aligned} \quad (92)$$

$$\begin{aligned} v - v_1 &= \frac{1}{\xi} [c + \eta(u - u_1)]; \\ v'^2 + v_1'^2 &= a' - u'^2 - u_1'^2 - 2\bar{\omega}'^2 - \chi', \\ (v' + v_1')^2 &= b' - (u' + u_1')^2 - 4\bar{\omega}'^2, \\ v' - v_1' &= \frac{1}{\xi'} [c' + \eta(u - u_1)]. \end{aligned} \quad (93)$$

В этих уравнениях все u и η следует полагать заданными, так как они выражаются через заданные величины. Если из уравнений (92) исключить v , то останется единственное уравнение для ξ , которое определяет также v . Подобным образом можно определить ξ' , v' и v_1' из уравнений (93). Если выполняется уравнение (88), то можно отдельно выразить каждую из переменных ξ , η , u , v , . . . через заданные величины

$$a, b, c, w, a', b', c', w', A, B, C, A', B', C'. \quad (T)$$

Единственное уравнение, связывающее эти переменные, есть уравнение (88). Следовательно, уравнение (85) должно выполняться при всех значениях переменных (T), которые удовлетворяют уравнению (88). Следовательно, φ должна иметь вид $Ae^{-h\lambda}$. Легко доказать из рассмотрения других соударений, что в φ не содержится w . Так как для уже рассмотренных соударений u , совершенно произвольно, а при рассмотрении всех соударений, естественно, будет введено еще больше произвольных величин, то невероятно, что для какого-либо другого закона взаимодействия возможны иные решения. К тому же в настоящее время я не знаю другого способа доказательства, кроме как рассматривать каждый закон взаимодействия в отдельности.

Так как представляется весьма вероятным, что в случае теплового равновесия функция φ всегда имеет вид $Ae^{-h\lambda}$, то мы можем вычислить E для тела, атомы которого находятся в состоянии теплового равновесия. Выражение (79) справедливо как общее определение E (с точностью до множителей, которые могут появляться при решении частных специальных задач).

Желая назвать E энтропией, мы сталкиваемся с той трудностью, что полная энтропия двух тел отличается на постоянную от суммы энтропий этих тел. Поэтому предпочтительнее рассматривать следующее выражение, которое отличается от (79) только на постоянную.

$$E^* = \iiint \dots f \log \left(\frac{f}{N} \right) dx_1 \dots dw_r.$$

Здесь N — полное число молекул газа, а $\int dx_1 \dots dw_r$ — число молекул, для которых $x_1, y_1, \dots, w_r$ лежат в пределах

$$x_1 \text{ и } x_1 + dx_1 \dots w_r \text{ и } w_r + dw_r. \quad (S)$$

Положим

$$dx_1 dy_1 \dots dz_r = d\sigma, \quad du_1 dv_1 \dots dw_r = ds, \quad f/N = f^*,$$

тогда f также имеет простой смысл. $f^* ds d\sigma$ — вероятность того, что молекула находится в состоянии (S) (время, в течение которого она пребывает в этом состоянии, деленное на полное время движения)

Таким образом, мы имеем

$$E^* = N \iiint f^* \log f^* ds d\sigma. \quad (94)$$

Так как для одноатомных газов

$$f^* = \frac{1}{V (4\pi T/3m)^{3/2}} \exp \left[-\frac{3m}{4T} (u^2 + v^2 + w^2) \right],$$

где N — полное число молекул в газе, V — объем сосуда, m — масса и T — средняя кинетическая энергия атома, то

$$E^* = N \iiint \dots f^* \log f^* dx dy dz du dv dw = -N \log \left[V \left(\frac{4\pi T}{3m} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} N,$$

и, так как m и N — константы, это выражение совпадает с точностью до постоянного множителя и аддитивной постоянной с выражением для энтропии одноатомного газа. Для газов, молекулы которых состоят из r атомов,

$$f^* = A e^{-h(\chi + \sum (mc^2/2))},$$

где χ — силовая функция, $\sum (mc^2/2)$ — полная живая сила молекулы. Так как

$$\iiint f^* ds d\sigma = 1,$$

то

$$T = 3/2h, \quad A = \frac{1}{(2\pi/mh)^{3r/2} \int e^{-h\chi} d\sigma},$$

следовательно,

$$E^* = N \log A - hN \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} - \frac{3}{2} rN. \quad (95)$$

Для того чтобы установить связь величины E^* со вторым началом термодинамики в форме $\int (dQ/T) < 0$, будем рассматривать систему r материальных точек не как молекулу, как мы это делали раньше, а как макроскопическое тело. Назовем его системой (А). В течение некоторого времени с ней взаимодействует вторая система (В) материальных точек, т. е. второе тело. Эти два тела могут иметь одинаковые или различные свойства. Теоретически эффект взаимодействия будет зависеть не только от характера силы взаимодействия, но также и от фаз обоих тел в момент, когда начинается взаимодействие. Однако эксперимент показывает, что эффект фаз незаметен, без сомнения, потому что он компенсируется из-за огромного числа взаимодействующих молекул. (Подобные соображения уже были высказаны недавно Клаузиусом²⁵.) Чтобы исключить эффекты фаз, мы заменим систему (А) большим числом (N) эквивалентных систем, распределенных по

²⁵ Ann Phys, 1871, Bd. 142, S. 433; 1871, Bd 142, S 161

всево́зможным фазам, но не взаимодействующих друг с другом. Пусть опять $f(t, x_1, \dots, \omega_r) ds d\sigma$ — число систем в состоянии (S), положим f/N равным f^* . Предположим также, что имеется очень много систем типа (B). Их распределение определяется функцией $f'(t, x_1', \dots, \omega_r')$, подобной f . Функции f^* и f' могут быть разрывными функциями, так что они имеют большие значения, когда переменные очень близки к некоторым значениям, которые определяются одним или более уравнениями, а в остальных случаях значения этих функций исчезающе малы. Мы можем выбрать эти уравнения так, чтобы они характеризовали видимое внешнее состояние движения тела и содержащуюся в нем живую силу. В этой связи следовало бы отметить, что живая сила видимого движения столь сильно отклоняется от конечного равновесного распределения живой силы, что это приводит к бесконечности в E^* , так что с точки зрения второго начала термодинамики ситуация подобна той, когда тепло передается от резервуара с бесконечной температурой. Теперь каждая из (A) систем будет под действием одной из (B) систем, и начало взаимодействия должно совпадать со всеми возможными фазами. Все не зависящие от фазы эффекты появятся только тогда, когда только одна (A) система действует на одну (B) систему в произвольной фазе, а мы знаем, что тепловые явления в действительности не зависят от фазы. Поэтому функция f может быть выбрана произвольно, поскольку она не ограничена условиями, накладываемыми полной живой силой или видимым движением тела. Вероятность того, что система (A) в состоянии (S) взаимодействует с системой (B), состояние которой задается аналогичным условием, выражается формулой, подобной (52), отсюда можно доказать, что E^* может только убывать. В процессе длительного взаимодействия (при температурном равновесии) E^* достигает своего минимального значения, которое имеет место вообще, когда $ff' = FF'$. Для покоящихся тел решением этого уравнения является

$$f^* = A e^{-h \left(\chi + \sum \frac{mc^2}{2} \right)},$$

где $f^* ds d\sigma$ — вероятность того, что система (A) находится в состоянии (S). Величина E , пропорциональная энтропии всех N систем (A), вновь выражается уравнением (95). Тогда энтропия единственной системы A равняется этой величине, деленной на N , т. е. пропорциональна величине

$$E^* = \int \int f^* \log f^* ds d\sigma = \log A - h \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} - \frac{3}{2} T, \quad (96)$$

что согласуется (с точностью до постоянного множителя и аддитивной постоянной) с выражением, полученным мною в предыдущей статье²⁶.

²⁶ Boltzmann L — Wien Ber., 1871, Bd 63, S 712. См. статью «Аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты с помощью теорем о равновесии живой силы»; наст. кн.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ВТОРЫМ НАЧАЛОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ И ТЕОРИЕЙ ВЕРОЯТНОСТЕЙ В ТЕОРЕМАХ О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ* [1]

Связь второго начала с теорией вероятностей обнаруживается, как я показал, прежде всего в том, что оказывается возможным его аналитическое доказательство, не опирающееся ни на какие другие основания, кроме тех, которые приняты в теории вероятностей. (См. мою статью «Аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты с помощью теорем о равновесии живой силы», далее — мои «Замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты», раздел III.) Эта связь получает дальнейшее подтверждение в том, что точное доказательство теорем теплового равновесия легче всего получается путем установления того, что некая определенная величина, которую я снова буду обозначать через E , вследствие обмена живой силой между молекулами газа может лишь убывать и поэтому в состоянии теплового равновесия принимает свое минимальное значение. (Ср. мои «Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа».) Еще более ясно взаимосвязь между вторым началом и теоремами о тепловом равновесии вырисовывается в свете результатов II раздела моих «Замечаний о некоторых проблемах механической теории теплоты». В них я впервые также упомянул о возможности одного весьма своеобразного способа расчета теплового равновесия: «любое неравномерное распределение состояний, которое возникает при определенном начальном состоянии по истечении некоторого определенного промежутка времени, так же вероятно, как и любое другое отдельное, в такой же степени неравномерное распределение состояний, точно так же, как в лото каждая отдельная пятерка в такой же степени вероятна, как пятерка 1, 2, 3, 4, 5. Исключительно благодаря тому, что имеется намного больше равномерных распределений состояний, чем неравномерных, возникает большая вероятность, что распределение состояний со временем становится равномерным». И далее: «Из соотношений числа различных распределений состояний можно даже вычислить их вероятности, что, по-видимому, может привести к интересному методу расчета теплового равновесия». Тем самым, следовательно, высказана мысль, что можно рассчитать состояние теплового равновесия путем отыскивания вероятностей различных возможных состояний системы. В большинстве случаев начальное состояние будет весьма невероятным, из него система будет всегда стремиться перейти в более вероятные состояния, пока в конце концов не достигнет самого вероятного, т. е. состояния теплового равновесия.

* Wien. Ber., 1877, Bd 76, S 373—435 Пер И С Алексеева.

Если применить эти рассуждения ко второму началу, то величину, которую мы привыкли обозначать как энтропию, можно отождествить с вероятностью соответствующего состояния. Представим себе некоторую систему тел, которые являются изолированными и не взаимодействуют с другими телами, например некоторое тело с более высокой, другое — с более низкой температурой, а также некоторое так называемое промежуточное тело, которое служит средой при передаче тепла от одного тела к другому, или (другой пример) некоторый сосуд с абсолютно гладкими и жесткими стенками, одна половина которого заполнена воздухом с малой температурой или давлением, а другая — воздухом с высокой температурой или давлением. Система тел, о которой мы говорим, в начальный момент времени находится в некотором определенном состоянии; благодаря взаимодействию между телами это состояние изменяется; согласно второму началу это изменение всегда должно осуществляться так, что полная энтропия всех тел возрастает; в соответствии с нашей теперешней интерпретацией это означает не что иное, как то, что вероятность общего состояния этих двух тел становится все большей; наша система тел всегда переходит от некоторого менее вероятного к некоторому более вероятному состоянию. Что именно имеется под этим в виду, впоследствии будет разъяснено более отчетливо. После выхода из печати моей последней статьи, касающейся данного предмета, та же идея совершенно независимо от меня была высказана и далее развита господином Оскаром Эмилем Мейером¹ в ходе поисков интерпретации уравнений моих дальнейших исследований по тепловому равновесию материальных точек таким же способом, о котором только что шла речь. Однако заключительные рассуждения г-на Мейера для меня остались совершенно неясными, и я еще вернусь ниже к своим сомнениям по их поводу [2].

В данной работе мы должны пойти совершенно другим путем, поскольку нашей основной целью является не рассмотрение теплового равновесия, а исследование связей приведенной выше теоремы теории вероятностей со вторым началом механической теории теплоты. Поэтому мы прежде всего решим проблему, которую я отчетливо поставил в цитировавшихся выше словах из моих «Замечаний о некоторых проблемах механической теории теплоты», а именно проблему «расчета вероятностей различных распределений состояний». Прежде всего мы рассмотрим некоторое по возможности простое тело, а именно ограниченный твердыми, абсолютно упругими стенками газ, молекулы которого представляют собой твердые, абсолютно упругие шарики. (Либо центры сил, которые совершенно не действуют друг на друга, за исключением тех случаев, когда их расстояние друг от друга оказывается меньше некоторой определенной величины, — в таком случае они взаимодействуют по некоторому совершенно произвольному закону; последнее предположение, которое содержит первое в качестве специального случая, несколько не изменяет хода вычислений.) Но

¹ Meyer O. E. Die kinetische Theorie der Gase Breslau, 1877, S. 262

даже в этом случае применение теории вероятностей никоим образом не оказывается легким делом. Хотя число молекул не является бесконечным в математическом смысле, оно все же чрезвычайно велико. Напротив, число различных скоростей, которыми способна обладать каждая из молекул, должно мыслиться как математически бесконечно большое. Поскольку именно это последнее обстоятельство весьма затрудняет расчеты, то в первом разделе данной статьи я ради облегчения понимания последующего хочу выполнить предельный переход способом, который я уже не раз применял в своих прежних статьях (например, в статье «Дальнейшие исследования...»).

I. ДИСКРЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЖИВЫХ СИЛ

Прежде всего мы будем предполагать, что каждая молекула может иметь только некоторое конечное число значений скорости, например скорости

$$0, \frac{1}{q}, \frac{2}{q}, \frac{3}{q}, \dots, \frac{p}{q},$$

где p и q — произвольные конечные числа. При столкновении двух молекул между обеими соударяющимися молекулами должен происходить обмен скоростями, причем таким образом, что после соударения каждая из двух молекул всегда снова будет обладать одной из выписанных выше скоростей —

$$\text{либо } 0, \text{ либо } \frac{1}{q}, \text{ либо } \frac{2}{q} \text{ и т. д. до } \frac{p}{q}.$$

Это допущение, конечно, фиктивно и не выполняется ни для одной из реальных механических задач, но с такой задачей гораздо легче иметь дело математически, а она сразу же превращается в решаемую задачу, если устремить p и q к бесконечности.

Несмотря на то что такой способ рассмотрения нашей проблемы на первый взгляд может показаться очень абстрактным, он все же в большинстве случаев быстрее всего приводит к цели при решении задач такого рода, и если считать, что все бесконечное в природе не означает ничего иного, кроме как некоторый предельный переход, то можно точно таким же образом понимать и бесконечное множество скоростей, которые может принимать каждая из молекул. Это представляет собой предельный случай, который имеет место тогда, когда каждая молекула может принимать все большее и большее число значений скорости.

Введем пока вместо скорости молекулы ее живую силу. Каждая молекула должна принимать некоторое конечное число различных живых сил. В целях еще большего упрощения мы предположим, что ряд значений живых сил, которые может принимать каждая молекула, образует некоторую арифметическую прогрессию, например следующую:

$$0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, p\varepsilon.$$

Наибольшую из возможных живых сил $p\epsilon$ мы будем обозначать через P .

Перед соударением каждая из двух сталкивающихся молекул должна обладать живой силой

либо 0, либо ϵ , либо 2ϵ и т. д. ... $p\epsilon$,

и по какой-то причине и после соударения ни одна из участвовавших в нем молекул никогда не сможет принимать значений живой силы, не содержащихся в вышеупомянутом ряде значений. Пусть число молекул в нашем объеме равно n . Если мы знаем, сколько из этих молекул обладают живой силой, равной нулю, сколько — живой силой ϵ и т. д., то мы будем говорить: задано распределение живой силы среди молекул, или распределение состояний. Если в начальный момент времени было какое-либо распределение состояний среди молекул, то, вообще говоря, оно будет изменяться благодаря соударениям. Законы, согласно которым осуществляется это изменение, уже часто были предметом исследования. Тем не менее я сразу же замечу, что в данном случае это совершенно не входит в мои намерения, сейчас я хочу получить вероятность некоторого распределения состояний вне всякой зависимости от того, как оно возникло и возникло ли оно вообще, или, выражаясь точнее, я хочу отыскать все комбинации, которые являются возможными при распределении $p+1$ живых сил между n молекулами, а затем найти, сколько таких комбинаций соответствует каждому из распределений состояний. Тогда последнее число будет определять вероятность соответствующего распределения состояний в точности так, как я уже указывал в цитировавшемся выше месте моих «Замечаний о некоторых проблемах механической теории теплоты». Таким образом, мы хотим заменить рассмотрение нашей задачи некоторым чисто схематическим.

Итак, предположим, что мы имеем n молекул. Пусть каждая из них может принимать значения живой силы

0, ϵ , 2ϵ , 3ϵ , ..., $p\epsilon$

Эти живые силы должны быть распределены всеми возможными способами между n молекулами, причем так, что полная сумма живых сил всех молекул всегда остается одной и той же, например равной $\lambda\epsilon = L$. Каждый такой способ распределения, при котором первая молекула имеет некоторую определенную живую силу, например 2ϵ , вторая — также определенную, например 6ϵ , и т. д. до последней молекулы, мы будем называть комплексней, причем каждую отдельную комплексню легко охарактеризовать наглядным образом с помощью записи ряда чисел (для удобства разделенных на ϵ), которые задают живые силы отдельных молекул.

Теперь мы зададимся вопросом о числе $\mathfrak{F}$ комплексней, в которых ω_0 молекул имеют живую силу 0, ω_1 молекул — живую силу ϵ , ω_2 молекул — живую силу 2ϵ и т. д. ... ω_p — живую силу $p\epsilon$. Мы указывали ранее, что если нам задано, сколько молекул обладают живой силой, рав-

ной нулю, сколько — живой силой ϵ и т. д., то тем самым определяется распределение состояний среди молекул; следовательно, мы можем сказать: число $\mathfrak{F}$ показывает, сколько комплексов при некотором распределении соответствует состоянию, в котором w_0 молекул обладают живой силой, равной нулю, w_1 — живой силой ϵ и т. д.; иными словами, оно определяет вероятность этого распределения состояний [3]. А именно, если мы разделим число $\mathfrak{F}$ на число всех возможных комплексов, то получим вероятность этого состояния. Поскольку распределение состояний зависит не от того, какие молекулы обладают некоторой определенной живой силой, а от того, сколько молекул обладают ею, то мы можем придать наглядность некоторому распределению состояний следующим образом. Сначала мы напишем столько нулей (w_0), сколько молекул имеют живую силу, равную нулю, затем столько единиц (w_1), сколько молекул имеют живую силу ϵ , и т. д. Все эти нули, единицы и т. д. мы будем называть элементами соответствующего распределения состояний. Теперь непосредственно очевидно, что число $\mathfrak{F}$ для каждого распределения состояний в точности равно числу перестановок, которые позволяют осуществить элементы этого распределения состояний, благодаря чему мы всегда будем называть число $\mathfrak{F}$ перестановочностью соответствующего распределения состояний. Поскольку мы можем сразу записать все возможные комплексы, а затем — все возможные распределения состояний, то последние будут отличаться от первых лишь тем, что для них является безразличным, на каком месте стоят числа. Все те комплексы, которые содержат одинаковое число нулей, одинаковое число единиц и т. д., отличаясь друг от друга только порядком элементов, будут приводить к одному и тому же распределению состояний; число комплексов, которые соответствуют одному и тому же распределению состояний, которое мы обозначили через $\mathfrak{F}$, следовательно, должно быть равно числу перестановок элементов данного распределения состояний. Чтобы дать очень простой численный пример, возьмем $n=7$, $\lambda=7$, $\rho=7$, так что $L=7\epsilon$, $P=7\epsilon$, т. е. пусть имеется 7 молекул, среди которых всеми возможными способами распределены 8 живых сил: 0, ϵ , 2 ϵ , 3 ϵ , 4 ϵ , 5 ϵ , 6 ϵ , 7 ϵ , но так, чтобы сумма живых сил всех молекул была равна 7 ϵ . В таком случае возможно 15 распределений состояний. Придавая им наглядность описанным выше способом, мы получим во второй колонке нижеследующей таблицы построенную последовательность распределений состояний. Числа первой колонки служат для нумерации различных распределений состояний.

В последней колонке под рубрикой $\mathfrak{F}$ для каждого распределения состояний приведено число перестановок, которые позволяют осуществить его элементы, т. е. число, обозначенное через $\mathfrak{F}$. Например, первое распределение состояний характеризуется тем, что 6 молекул обладают живой силой, равной нулю, а одна — равной 7 ϵ , т. е. что $w_0=6$, $w_7=1$, $w_1=w_2=w_3=w_4=w_5=w_6=0$. При этом безразлично, какая именно из молекул имеет живую силу 7 ϵ . Число всех возможных комплексов, которые соответствуют этому распределению состояний,

следовательно, будет равно семи. Обозначая через J полное число всех комплексов, т. е. в нашем случае 176, мы, таким образом, получим, что вероятность первого распределения состояний равна $1/J$; аналогично вероятность второго распределения состояний равна $42/J$; самой большой является вероятность десятого распределения состояний, поскольку его элементы могут пересчитываться самым большим числом способов.

Мы можем определить величину, которая была названа вероятностью распределения состояний и которую мы впредь будем для краткости называть вероятностью распределения, и другим способом, который также может быть разъяснен с помощью вышеупомянутого числового примера, так что его последующее обобщение станет очевидным. Предположим, что у нас имеется урна, в которой находится бесконечно много листов бумаги.

На каждом листе пусть будет записано одно из чисел 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; причем каждое число записано на одинаковом числе листов, и вероятность быть вытянутым оказывается одинаковой для каждого из листов. Вынем теперь семь листов и отметим записанные на них числа, которые дадут нам первую семерку. Эта семерка будет представлять нам некоторое распределение состояний молекул, при котором мы придаем первой молекуле живую силу, равную e , умноженному на число, которое записано на листке, вынутом первым, и аналогично для остальных молекул. Теперь положим листки обратно в урну и снова вынем 7 листов; полученные таким образом числа образуют вторую семерку, которая представляет собой образ некоторого второго распределения состояний и т. д. После того, как мы вынули очень много семерок, мы выбросим из них все те, у которых сумма вынутых чисел не равна семи. Число оставшихся семерок все еще будет очень большим. Так как при каждом вынимании каждое из чисел имеет одинаковую вероятность быть вынутым, то среди вынутых семерок каждая из комплексов встречается одинаково часто, поэтому мы будем считать две комплексы различными как в том случае, когда они содержат различные элементы, так и в том, когда они содержат одни и те же элементы, но в различной последовательности. Если мы в соответствии с этим упорядочим вынутые в каждой семерке числа по их величине, то каждая из семерок перейдет в одну из 15 семерок, содержащихся в приведенной выше таблице. При этом число тех семерок, которые переходят в 0000007, бу-

№№ пп	Комплексия	Ф
1	0000007	7
2	0000116	42
3	0000025	42
4	0000034	42
5	0000115	105
6	0000124	210
7	0000133	105
8	0000223	105
9	0001114	140
10	0001123	420
11	0001222	140
12	0011113	105
13	0011122	210
14	0111112	42
15	1111112 ²	1

² Распределения состояний упорядочены таким образом, что цифры каждой предшествующей строки если их совокупность рассматривать как число, образуют меньшее число, чем цифры последующих строк

дет относиться к числу тех семерок, которые переходят в 0000016, как числа, приведенные в рубрике $\mathfrak{F}$, т. е. как 7 : 42. Аналогичное справедливо для всех остальных семерок. Как наивероятнейшее мы должны будем тогда определить такое распределение состояний, в которое переходит большинство семерок, т. е. в нашем примере — десятое³.

Здесь я хочу отвлечься и сказать несколько слов о способе вывода, использованном г-ном Оскаром Эмилем Мейером в его книге, упоминавшейся выше. Чтобы найти, какой закон распределения состояний $F(u, v, w)$ является наивероятнейшим, он с самого начала предположил, что это распределение состояний уже существует среди молекул. Это представляет собой первое существенное отличие в способах рассмотрения этой задачи мной и г-ном Оскаром Эмилем Мейером. При отыскании наивероятнейшего распределения состояний я предполагаю, что живая сила каждой отдельной молекулы до некоторой степени определяется с помощью жребия, который совершенно беспристрастно осуществляется на некотором множестве возможностей, содержащем все вообще имеющиеся в наличии живые силы в один и тот же момент времени. Вместо этого г-н Мейер предполагает, что когда мы остаемся в пределах этого соглашения, то уже при жребии, который состоит только в придании определенности распределению скоростей, каждая молекула получает некоторую определенную живую силу тем раньше, чем вероятнее эта живая сила будет впоследствии. Задача, которой соответствуют уравнения г-на Мейера, скорее должна быть формулирована следующим образом: пусть для очень большого числа (M') молекул газа имеет место какое-либо распределение скоростей $F(u, v, w)$. Из их числа мы совершенно случайным образом выберем M молекул, причем M хотя и мало по сравнению с M' , но все же очень велико. При каком выборе $F(u, v, w)$ вероятность того, что для M молекул будет иметь место то же распределение скоростей, что и для M' молекул, будет максимальной? Очевидно, что эта задача весьма существенно отличается от моей; то, что г-н Мейер, несмотря на это, смог получить те же результаты, что и я, я могу объяснить только наличием ряда не-

³ Деля число семерок, которое соответствует некоторому определенному распределению состояний, на число всех семерок вообще, мы получим как раз вероятность состояния

Вместо того чтобы отбрасывать те семерки, сумма цифр которых не равна семи, мы можем также после вынимания каждого листка изымать из урны все те листки, которые, будучи вынутыми, приводят к тому, что сумма цифр вынутых чисел не может быть равной 7, в то время как все остальные листки опускать обратно в урну; Если, например, при первом вынимании была вынута шестерка, то из урны должны быть изъяты все листки, кроме тех, на которых написаны 0 и 1; если первые шесть выниманий дали нули, то в урне должны быть оставлены только семерки. В этом месте еще раз следует заметить: мы образуем все возможные комплексии. Обозначая через $\bar{\omega}_0$ среднее значение всех ω_0 , которые приходятся на различные комплексии, и понимая под $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2, \dots$ аналогичным образом построенные выражения, мы увидим, что последовательность $\bar{\omega}_0, \bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2, \dots$ будет стремиться к пределу, который будет также истинным распределением состояний

последовательностей, которые, как мне кажется, встречаются в его решении задачи. Поскольку г-н Мейер говорит о вероятности того, что некоторая молекула имеет компоненты скорости u, v, w , то, очевидно, некоторое число молекул должно иметь эти компоненты скорости, и это число должно быть пропорционально указанной вероятности. Поэтому произведение $F_1 F_2 F_3$, которое г-н Мейер приводит на с. 262, следует понимать так, что каждый множитель входит в него много раз, и его также можно было бы записать в виде

$$F_1^{kF_1} \cdot F_2^{kF_2} \dots$$

Логарифм этого выражения был бы равен

$$k(F_1 \log F_1 + F_2 \log F_2 + \dots).$$

Легко видеть, что (с точностью до того несущественного обстоятельства, что я вместо компонент скорости ввел живую силу) эта величина полностью совпадает с величиной, которую я в своих «Дальнейших исследованиях...» обозначал через E и на свойстве минимальности которой там основывалось мое доказательство теплового равновесия (сравнить также с той частью моей статьи «О тепловом равновесии газов, на которые действуют внешние силы»⁴, которая непосредственно предшествует приложению). Однако сразу бросается в глаза, что г-н Мейер утверждает о максимуме своего произведения, в то время как в моих расчетах величина E имеет некоторый минимум, и мы впоследствии убедимся, что вероятность некоторого распределения состояний пропорциональна не этой величине, а обратной ей. Это несоответствие связано исключительно со спецификой способа рассмотрения задачи г-ном Мейером, который, если я вообще правильно понимаю общую цель его расчетов, находится в противоречии с правилами дифференциального исчисления. Когда он отыскивает функцию F , которую должно варьировать, он варьирует величины u, v, w , которые, как мне представляется, должны играть роль независимых переменных. Уравнения, получающиеся приравниванием нулю коэффициентов вариаций, согласно правилам дифференциального исчисления должны служить для определения значений тех переменных, которые ранее были подвергнуты варьированию. Однако г-н Мейер использует их как дифференциальные уравнения для определения функции F . В самом деле я приду к совершенно другому результату, вовсе не стремящемуся ни к какому определенному пределу, если буду пытаться определить функцию F согласно правилам дифференциального исчисления таким образом, чтобы не содержащее степеней произведение $F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \dots$ было максимальным, причем одновременно должны оставаться постоянными четыре выражения:

$$\sum u, \sum v, \sum w, \sum \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2}$$

(ср. IV раздел данной статьи).

⁴ Wien Ber., 1876, Bd 72, S. 427—457

Я должен упомянуть еще об одном. Пусть имеется M' молекул. Число тех из них, которые обладают компонентами скорости u_1, v_1, w_1 , должно относиться к числу молекул с компонентами скорости u_2, v_2, w_2 , как F_1 к F_2 . Аналогичный смысл должны иметь F_3, F_4 и т. д. Если совершенно случайным способом M раз выбрать M молекул из этих M' , то произведением $F_1^{kF_1} F_2^{kF_2} \dots$ определяется вероятность того, что вполне определенные компоненты скорости u_1, v_1, w_1 молекул, первоначально выбранные с помощью kF_1 , будут иметь теперь вполне определенные значения, например u_2, v_2, w_2 , полученные с помощью выбора молекул посредством ближайшего kF_2 , и т. д. Если, напротив, эта последовательность не является определенной, например если задаться более общим вопросом о вероятности того, что вообще среди M извлеченных молекул kF_1 имеют компоненты скорости u_1, v_1, w_1 , далее, kF_2 — компоненты скорости u_2, v_2, w_2 и т. д., не обращая внимания на их последовательность, то эта вероятность будет пропорциональна выражению

$$\frac{(kF_1)! (kF_2)! \dots}{F_1^{kF_1} F_2^{kF_2} \dots},$$

которое в первом приближении пропорционально произведению $\sqrt{F_1 I}$. Конечно, после этого мы опять возвращаемся к проблеме отыскания максимума произведения $F_1 F_2 F_3 \dots$, больше не содержащего степеней, о чем подробнее будет идти речь в четвертом разделе. На этом я также не буду останавливаться далее, но я полагаю, что сказанным природа обсуждаемой проблемы освещена достаточно, и возвращусь к алгебраической обработке общей задачи.

Сначала мы займемся определением числа, обозначавшегося выше через $\mathfrak{F}$, для каждого произвольного распределения скоростей, или перестановочности этого распределения состояний. Так как мы обозначили через J сумму перестановочностей всех возможных распределений скоростей, то частное $\mathfrak{F}/J$ сразу же дает нам вероятность распределения, которое мы впредь будем всегда обозначать через W . Мы, следовательно, прежде всего хотим рассчитать перестановочность $\mathfrak{F}$ такого распределения состояний, которое характеризуется тем, что w_0 молекул имеют живую силу, равную нулю, w_1 — живую силу ϵ и т. д. При этом, само собой разумеется, должно быть

$$w_0 + w_1 + w_2 + \dots + w_p = n, \quad (1)$$

$$w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \dots + pw_p = \lambda, \quad (2)$$

так как полное число молекул должно равняться n , а их полная живая сила должна быть $\lambda\epsilon = L$. Если мы запишем определенное выше распределение состояний, руководствуясь описанным выше методом, то получим некоторую комплексию, которая содержит сначала w_0 нулей, потом w_1 единиц и т. д. Мы знаем, что число $\mathfrak{F}$, или перестановочность, есть не что иное, как число перестановок элементов этой комплексии, содержащей всего n элементов; среди них, однако, w_0 элемен-

тов ω_1, ω_2 и т. д. равны друг другу. Число этих перестановок, следовательно, дается известным выражением

$$\mathfrak{P} = \frac{n!}{(\omega_0)! (\omega_1)! \dots} \quad (3)$$

Наивероятнейшим распределением состояний будет то, для которого $\omega_0, \omega_1, \dots$ имеют такие значения, что $\mathfrak{P}$ является максимальным, или, поскольку числитель $\mathfrak{P}$ представляет собой постоянное число, то знаменатель $\mathfrak{P}$ является минимальным. Величины ω_0, ω_1 и т. д. при этом одновременно должны удовлетворять условиям (1) и (2). Так как знаменатель $\mathfrak{P}$ представляет собой произведение, то лучше всего будет отыскать минимум его логарифма, т. е. минимум выражения

$$M = l[(\omega_0)!] + l[(\omega_1)!] + \dots, \quad (4)$$

где l обозначает натуральный логарифм. Хотя, естественно, для решения нашей задачи осмысленными будут только целочисленные значения величин $\omega_0, \omega_1, \dots$, мы, однако, чтобы было возможно применить дифференциальное исчисление, будем сначала считать допустимыми также и нецелочисленные значения этих величин и поэтому будем отыскивать минимум выражения

$$M_1 = l\Gamma(\omega_0 + 1) + l\Gamma(\omega_1 + 1) + \dots, \quad (4a)$$

которое для целочисленных значений величин $\omega_0, \omega_1, \dots$ совпадает с выражением (4). Так мы получим те значения неправильных дробей, которые при выполнении условий (1) и (2) дают наибольшее значение для M_1 . Решение нашей задачи мы затем получим, во всяком случае, если выберем в качестве ω_0, ω_1 и т. д. такие целые числа, которые лежат как можно ближе к найденным неправильным дробям.

В том, что при этом очень часто с необходимостью получается некоторое отклонение на одну или несколько единиц, легко убедиться путем действительного образования непосредственно близлежащих комплексов.

Чтобы найти минимум выражения M_1 , нужно прибавить к величине M_1 левые части обоих уравнений (1) и (2), первую из которых следует умножить на постоянную h , а вторую — на постоянную k ^[4]; затем приравнять нулю частные производные полученной таким образом суммы по каждой из величин $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$. Таким образом сразу же получаются следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d l \Gamma(\omega_0 + 1)}{d \omega_0} + h &= 0, \\ \frac{d l \Gamma(\omega_1 + 1)}{d \omega_1} + h + k &= 0, \\ \frac{d l \Gamma(\omega_2 + 1)}{d \omega_2} + h + 2k &= 0, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{d l \Gamma(\omega_p + 1)}{d \omega_p} + h + pk &= 0, \end{aligned}$$

откуда имеем

$$\frac{\partial \Gamma(\omega_1 + 1)}{\partial \omega_1} - \frac{\partial \Gamma(\omega_0 + 1)}{\partial \omega_0} = \frac{\partial \Gamma(\omega_2 + 1)}{\partial \omega_2} - \frac{\partial \Gamma(\omega_1 + 1)}{\partial \omega_1} = \frac{\partial \Gamma(\omega_3 + 1)}{\partial \omega_3} - \frac{\partial \Gamma(\omega_2 + 1)}{\partial \omega_2} = \dots \quad (5)$$

Было бы, конечно, очень трудным делом пытаться решать задачу действительной подстановкой определенного интеграла вместо гамма-функции; к счастью, нас здесь интересует не общее решение задачи для произвольных конечных значений p и n , а только предельный случай, к которому стремится решение задачи, когда число принимаемых в рассмотрение молекул становится все больше и больше. Тогда числа ω_0 , ω_1 , ω_2 и т. д. также становятся все большими и большими. Обозначим через $\varphi(x)$ функцию $\Gamma(x+1) - x(\Gamma x - 1) - \frac{1}{2} \ln 2\pi$. После этого первое из уравнений (5) можно записать следующим образом:

$$l\omega_1 + \frac{d\varphi(\omega_1)}{d\omega_1} - l\omega_0 - \frac{d\varphi(\omega_0)}{d\omega_0} = l\omega_2 + \frac{d\varphi(\omega_2)}{d\omega_2} - l\omega_1 - \frac{d\varphi(\omega_1)}{d\omega_1}. \quad (6)$$

Подобным образом можно записать остальные уравнения системы (5). Далее, как известно,

$$\varphi(x) = -1/2 \ln x + \frac{1}{12x} + \dots \quad (6a)$$

Этот ряд будет действительным только для $x=0$, однако, так как при этом $x!$ и $1/2\pi(x/e)^x$ имеют одно и то же значение, поэтому $\varphi(x)=0$.

Следовательно, заменив решение задачи отыскания минимума $\omega_0!$, $\omega_1!$, $\omega_2!$, ... с самого начала более легкой задачей отыскания минимума

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{\omega_0}{e}\right)^{\omega_0} \sqrt{2\pi} \left(\frac{\omega_1}{e}\right)^{\omega_1} \sqrt{2\pi} \left(\frac{\omega_2}{e}\right)^{\omega_2} \dots,$$

мы не исключаем значение $\omega=0$; этим обстоятельством мы обязаны тому, что даже при весьма больших значениях n и p обе задачи имеют почти совпадающее решение.

Из ряда (6a) следует, что функция

$$\frac{d\varphi(\omega_0)}{d\omega_0} = -\frac{1}{2\omega_0} - \frac{1}{12\omega_0^2} - \dots \quad (6b)$$

представляет собой величину, которая обращается в нуль для очень больших по сравнению с $l\omega_0$ значений ω_0 , и поскольку то же справедливо также для остальных ω , то для очень больших значений этих величин уравнение (6) можно записать в следующем виде:

$$l\omega_1 - l\omega_0 = l\omega_2 - l\omega_1,$$

или

$$\omega_1/\omega_0 = \omega_2/\omega_1,$$

таким же образом для остальных ω получаются уравнения

$$\omega_2 \omega_1 = \omega_3 \omega_2 = \omega_1 \omega_3 = \dots \quad (6в)$$

Отсюда сразу видно, что, пренебрегая производной (6в), мы сводим задачу отыскания минимума выражения (3) к задаче на минимум

$$\frac{\sqrt{2\pi} (n/e)^n}{\sqrt{2\pi} (\omega_0/e)^{\omega_0} \sqrt{2\pi} (\omega_1/e)^{\omega_1}},$$

т. е. к использованию при постановке задачи известной приближенной формулы для $\omega!$ (ср. Шлёмилх) [5], в которой пренебрегли всем излишним, так что она сводится к замене $\omega!$ на $2\pi(\omega'/e)^\omega$.

Обозначив общее значение частных (6в) через x , получим

$$\omega_1 = \omega_0 x, \quad \omega_2 = \omega_0 x^2, \quad \omega_3 = \omega_0 x^3 \text{ и т. д.} \quad (7)$$

Уравнения (1) и (2) переходят тогда в следующие:

$$\omega_0 (1 + x + x^2 + \dots + x^n) = n. \quad (8)$$

$$\omega_0 (x + 2x^2 + 3x^3 + \dots + px^p) = \lambda. \quad (9)$$

Сразу же видно, что эти уравнения с точностью до некоторого совершенно несущественного отклонения совпадают с уравнениями (42) и непосредственно предшествующими им уравнениями моих «Дальнейших исследований теплового равновесия между молекулами газа».

Как легко видеть, последние уравнения можно также записать в виде

$$\omega_0 \frac{x^{p+1} - 1}{x - 1} = n, \quad \omega_0 x \frac{d}{dx} \left[\frac{x^{p+1} - 1}{x - 1} \right] = \lambda. \quad (10)$$

Последнее уравнение показывает, если выполнить дифференцирование, что

$$\omega_0 x \frac{px^{p+1} - (p+1)x^p + 1}{(x-1)^2} = \lambda. \quad (11)$$

Разделив это уравнение на первое из уравнений (10), получаем

$$\frac{px^{(p+2)} - (p+1)x^{p+1} - x}{(x^{p+1} - 1)(x - 1)} = \frac{\lambda}{n},$$

или

$$(pn - \lambda)x^{p+2} - (pn - n - \lambda)x^{p+1} - (n + \lambda)x - \lambda = 0. \quad (12)$$

Из теоремы Декарта немедленно следует, что это уравнение может иметь не более трех действительных положительных корней два из них равны единице. Однако, как легко видеть, оба эти корня не являются решениями уравнений (8) и (9) и, следовательно, не дают решения задачи; они появились благодаря умножению из знаменатель $(x-1)^2$. Чтобы убедиться в этом, нужно просто вывести последнее уравнение прямым образом, путем деления уравнений (8) и (9). Если после осуществления этого деления исключить переменную x

всюду из знаменателя и расположить результат по степеням x , то получится уравнение

$$(np - \lambda)x^p + (np - n - \lambda)x^{p-1} + (np - 2n - \lambda)x^{p-2} + \dots + (n - \lambda)x - \lambda = 0, \quad (13)$$

которое является уравнением всего лишь степени p и которое, очевидно, содержит все корни, дающие решения задачи.

Поэтому уравнение (12) обладает не более чем одним положительным корнем, который соответствует решению задачи. Отрицательные и комплексные корни, само собой разумеется, не имеют никакого смысла для решения задачи. При этом снова следует принять во внимание, что наибольшая живая сила, которую в состоянии приобрести молекула, т. е. $P = p\epsilon$, является очень большой по сравнению со средней живой силой $L/n = \lambda\epsilon/n$ молекулы, откуда следует, что p также очень велико по сравнению с λ/n .

Полином, входящий в уравнение (13), который должен иметь корни, общие с уравнением (12), следовательно, при $x=0$ является отрицательным, а для $x=1$ имеет значение

$$n(p+1)\left(\frac{p}{2} - \frac{\lambda}{n}\right),$$

которое, поскольку p очень велико по сравнению с λ/n , во всяком случае положительно и к тому же очень большое. Единственный положительный корень лежит, следовательно, между нулем и единицей, и мы можем теперь определить его из более удобного уравнения (12). Поскольку x представляет собой некоторую правильную дробь, то p -я и $(p-1)$ -я степени его, во всяком случае, очень малы, и поэтому ими можно пренебречь, после чего получаем

$$x = \lambda/(n + \lambda).$$

Это значение, к которому стремится x по мере того, как p становится все больше. Легко усмотреть одно важное обстоятельство — для достаточно больших p значение x зависит почти исключительно от значения частного λ/n и лишь очень мало изменяется с изменением p ; оно также не изменяется при таком изменении λ и n , которое оставляет их частное λ/n постоянным. Если найдено хотя бы одно x , то из уравнения (10) получается

$$w_0 = \frac{1-x}{(1-x)^{p-1}} n, \quad (14)$$

а из уравнений (7) затем получаются значения остальных w . Очевидно, что частные

$$w_0/n, \quad w_1/n, \quad w_2/n \quad \text{и т. д.,}$$

т. е. вероятности различных живых сил, для достаточно больших p снова зависят почти только от средней живой силы одной молекулы.

Для бесконечно больших p получаются следующие предельные значения:

$$\omega_0 = \frac{n^2}{n + \lambda}, \quad \omega_1 = \frac{n^2 \lambda}{(n + \lambda)^2}, \quad \omega_2 = \frac{n^2 \lambda^2}{(n + \lambda)^3} \text{ и т. д.} \quad (15)$$

Для того чтобы убедиться, имеем ли мы максимум или минимум, нужно найти вторую вариацию функции (4). Снова предположим, что $\omega_0, \omega_1, \omega_2$ и т. д. очень велики, тогда вместо $\Gamma(\omega + 1)$ можно использовать приближенную формулу

$$\omega(l\omega - 1) - \frac{1}{2}l\omega - \frac{1}{2}l(2\pi) + \frac{1}{12\omega} + \dots,$$

и, пренебрегая членами, которые имеют в знаменателе вторую и более высокие степени ω , получаем

$$\delta^2 M = \frac{(\delta\omega_0)^2}{\omega_0} + \frac{(\delta\omega_1)^2}{\omega_1} + \dots$$

Следовательно, мы действительно имеем дело с минимумом.

Теперь я хочу еще немного поговорить о величине, обозначенной выше через J . Прежде всего легко обнаружить, что J имеет значение следующих биномиальных коэффициентов:

$$J = \binom{\lambda + n - 1}{\lambda};$$

и, следовательно, если пренебречь величинами, обращающимися в нуль при возрастании λ или n ,

$$J = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\lambda + n - 1)^{\lambda + n - 1/2}}{(n - 1)^{n - 1/2} \lambda^{\lambda + 1/2}}.$$

Но $\lambda\epsilon/n$ равно средней живой силе μ одной молекулы, поэтому $\lambda/n = \mu/\epsilon$, т. е. во всяком случае чрезвычайно велико, вследствие чего имеем

$$(\lambda + n - 1)^{\lambda + n - 1/2} = \lambda^{\lambda + n - 1/2} \left[\left(1 + \frac{n - 1}{\lambda} \right)^{\lambda} \right]^1 \frac{2n - 1}{2\lambda} = \lambda^{\lambda + n - 1/2} e^{n - 1}.$$

Следовательно,

$$J = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda^{n-1} e^{n-1}}{(n - 1)^{n - 1/2}},$$

отсюда, пренебрегая обращающимися в нуль величинами, получим

$$lJ = nl \frac{\lambda}{n} + n - l\lambda + \frac{1}{2}ln - 1 - \frac{1}{2}l(2\pi).$$

Само собой разумеется, что эти формулы вычислены здесь не для того, чтобы получить приближенные формулы для случая, когда p и n имеют конечные значения, так как этот случай практически вряд ли может иметь какую-либо важность, но лишь затем, чтобы получить формулы, которые наверняка дают правильные предельные значения при бесконечном возрастании p и n .

Несмотря на это, для большей наглядности, по-видимому, будет небесполезным, если мы сначала укажем на некоторые специальные случаи, когда даже формулы, полученные для крайне больших значений p и n , до некоторой степени приближаются к истинным, так что их не без основания можно даже рассматривать как приближенные формулы, справедливые для всех значений.

Мы возьмем сначала уже рассматривавшийся выше случай, когда $n=\lambda=7$, т. е. когда имеется 7 молекул и полная сумма живых сил всех молекул равна 7ε . Средняя живая сила одной молекулы, следовательно, равна ε . Предположим сначала, что p также равно 7, т. е. каждая из молекул может иметь только одну из живых сил $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, 7\varepsilon$.

Тогда уравнение (12) принимает вид

$$6x' - 7x^8 + 2x - 1 = 0, \quad (16)$$

отсюда следует

$$x = \frac{1}{2} + \frac{7}{2} x^8 - 3x^9. \quad (17)$$

Так как x приблизительно равен $1/2$, то мы можем в обоих последних уравнениях с точностью до очень малых членов в правой части положить $x = 1/2$, после чего получим

$$x = \frac{1}{2} + \frac{1}{2^9} (7 - 3) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2^7} = 0,5078125.$$

Это значение можно опять подставить вместо x в правую часть уравнения (17) и, таким образом, получить еще более точное значение для x , однако, поскольку мы уже знаем одно приближенное значение для x , цель будет быстрее достигнута, если мы применим к уравнению (16) обычный приближенный метод Ньютона, благодаря чему получается

$$x = 0,5088742 \dots$$

Отсюда далее в соответствии с уравнениями (7) находим

$$\begin{aligned} w_0 &= 3,4535, & w_1 &= 1,7574, & w_2 &= 0,8943, & w_3 &= 0,4551, \\ w_4 &= 0,2316, & w_5 &= 0,1178, & w_6 &= 0,0599, & w_7 &= 0,0304. \end{aligned}$$

Эти числа удовлетворяют условию, что выражение

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{w_0}{e}\right)^{w_0} \cdot \sqrt{2\pi} \left(\frac{w_1}{e}\right)^{w_1} \dots \text{ и т. д.}$$

принимает минимальное значение, если величины w связаны двумя условиями:

$$\begin{aligned} w_0 + w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + w_5 + w_6 + w_7 &= 7, \\ w_1 + 2w_2 + 3w_3 + 4w_4 + 5w_5 + 6w_6 + 7w_7 &= 7. \end{aligned} \quad (18)$$

Между прочим, этот минимум вследствие первого из уравнений (18) совпадает с минимумом $(w_0)^{w_0} (w_1)^{w_1} \dots$. Поэтому они дают лишь при-

ближенное решение нашей задачи, так как должно быть взято столь много (ω_0) нулей, столь много (ω_1) единиц и т. д., чтобы получающаяся таким образом комплексия допускала как можно больше перестановок и чтобы ω одновременно удовлетворяли условиям (18). Так как здесь p и n являются небольшими целыми числами, то не следует ожидать хорошего приближения; тем не менее уже здесь получается правильное решение перестановочной задачи, если для каждого ω взять лежащее ближе всего целое число, за единственным исключением ω_3 , которому следует придать значение 1 вместо 0,4551. Таким образом, получается именно следующее:

$$\omega_0=3, \quad \omega_1=2, \quad \omega_2=\omega_3=1, \quad \omega_4=\omega_5=\omega_6=\omega_7=0,$$

и действительно, в таблице, данной выше, мы видели, что комплексия 0001123 даст наибольшее число перестановок.

Рассмотрим тот же специальный пример $n=\lambda=7$, но положим $p=\infty$; иными словами, молекулы могут обладать живыми силами 0, 1, 2, 3 и т. д. до ∞ . Мы знаем, что тогда значения величин ω должны мало отличаться от прежних. Действительно, мы получаем для этого случая

$$x=1/2; \quad \omega_0=7/2=3,5; \quad \omega_1=\omega_0/2=1,75; \quad \omega_2=\omega_1/2=0,875 \text{ и т. д.}$$

Рассмотрим еще один, несколько более сложный пример. Пусть $n=13$, $\lambda=19$, но мы все-таки ограничимся простейшим случаем, когда $p=\infty$. Тогда мы имеем

$$\begin{aligned} x &= 19/32, \\ \omega_0 &= 5,28125, \\ \omega_1 &= 3,13574, \\ \omega_2 &= 1,86815, \\ \omega_3 &= 1,10493, \\ \omega_4 &= 0,65605, \\ \omega_5 &= 0,38950, \\ \omega_6 &= 0,23133, \\ &\dots \end{aligned}$$

Подставляя отсюда вместо различных ω ближайшие к ним целые числа, получим

$$\omega_0=5, \quad \omega_1=3, \quad \omega_2=2, \quad \omega_3=1, \quad \omega_4=1, \quad \omega_5=\omega_6=\dots=0.$$

Уже из того обстоятельства, что должно быть $\omega_0+\omega_1+\dots=13$, видно, что и здесь какое-нибудь ω должно быть увеличено на единицу. Меньше всего отклоняется от ближайшего целого числа ω_5 , которое мы положили равным нулю. Поэтому мы лучше положим $\omega_5=1$ и получим, таким образом, комплексию

$$0000011122345,$$

сумма цифр которой действительно равна 19.

Число перестановок, возможных в данной комплексии, есть

$$\frac{13!}{5! 3! 2!} = \frac{13!}{4! 3! 2!} \cdot \frac{1}{5}.$$

Комплексией, сумма цифр которой также равна 19 и о которой можно предположить, что она дает гораздо большее число перестановок, была бы следующая:

0000111222334.

Число ее перестановок равно

$$\frac{13!}{4! 3! 3! 2!} = \frac{13!}{4! 3! 2!} \cdot \frac{1}{6},$$

т. е. уже меньшее, чем число перестановок первой комплексии, найденной нами с помощью приближенной формулы. Точно так же можно убедиться, что число перестановок двух комплексий

0000111122335

и

0000111122344

является меньшим. А именно, для обеих комплексий оно равно

$$\frac{13!}{4! 4! 2! 2!} = \frac{13!}{4! 3! 2!} \cdot \frac{1}{8}.$$

Гораздо меньшим является число перестановок, которое дают остальные возможные комплексии, и было бы совершенно излишним идти дальше в этом направлении. Из примеров, приведенных здесь, видно, что установленная выше приближенная формула даже при довольно небольших p и n дает для величин w значения, которые в большинстве случаев отличаются от истинных значений лишь на доли единицы и самое большее на одну или две единицы. Но в задачах, встречающихся в механической теории теплоты, мы всегда имеем дело с чрезвычайно большим количеством молекул; поэтому величины w имеют очень большие значения, так что указанные малые отклонения исчезающе малы, и, следовательно, наши приближенные формулы дают точное решение этих задач. Мы видим также, что найденное нами как наивероятнейшее распределение состояний в некотором отношении совпадает с тем, о котором известно, что оно осуществляется у газов, находящихся в тепловом равновесии. А именно, в соответствии с формулами (15) вероятность живой силы $s\varepsilon$ дается выражением

$$w_s = \frac{n^2}{n + \lambda} \left(\frac{\lambda}{n + \lambda} \right)^s.$$

Так как $\lambda\varepsilon/n$ равно средней живой силе μ одной молекулы, т. е. является конечным, то n будет очень малым по сравнению с λ . Следовательно, приблизительно

$$\frac{n^2}{n + \lambda} = \frac{n^2}{\lambda} = \frac{n\varepsilon}{\mu}, \quad \frac{\lambda}{n + \lambda} = 1 - \frac{n}{\lambda} = e^{-n/\lambda} = e^{-s/\mu},$$

откуда следует

$$\omega_s = \frac{n\varepsilon}{\mu} e^{-\frac{\varepsilon s}{\mu}}.$$

Однако переход к механической теории теплоты, в особенности введение дифференциалов, требует дополнительного обсуждения и несущественной модификации формул.

II. ЖИВЫЕ СИЛЫ НЕПРЕРЫВНО ПЕРЕХОДЯТ ДРУГ В ДРУГА

Введением дифференциалов в наши формулы мы хотим перейти к такому способу осмысления нашей задачи, который упоминался в начале раздела I, так как этот способ представляется нам наилучшим для разъяснения данного предмета. Там каждая молекула была в состоянии иметь только одну из живых сил $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon$. Образует все возможные комплексы, т. е. все совместимые с условиями задачи способы распределения этих $1+p$ живых сил между молекулами, для чего вообразим себе урну, содержащую бесконечно много листков бумаги. На некоторых из них написано, что живая сила равна нулю, на таком же в точности числе листков — что живая сила равна ε , и т. д. Образует первую комплексию, для чего для каждой из молекул вынем из урны по одному листку и придадим молекуле ту живую силу, которая стоит на вынутом для нее листке. Таким же способом образует еще очень много других комплексов, после чего зададим вопрос о вероятности того, что некоторая комплексия приводит к тому или другому распределению состояний. То распределение состояний, к которому приводит наибольшее количество комплексов, мы будем называть наивероятнейшим или распределением состояний в тепловом равновесии. Так как мы хотим теперь перейти к непрерывному ряду живых сил, то самым естественным методом будет следующий.

Предварительно обозначим через ε некоторую очень малую величину и предположим, что в урне находится очень много листков, на которых записаны живые силы, лежащие между нулем и ε ; в точности столько же листков, на которых записаны живые силы, лежащие между ε и 2ε , между 2ε и 3ε и т. д. до бесконечности. Так как ε очень мало, то все молекулы, живая сила которых лежит между x и $x+\varepsilon$, могут считаться обладающими как бы одной и той же живой силой. Дальнейший ход вычислений будет точно таким же, как и в первом разделе. Мы предположим, что выбрана какая-либо одна из комплексов; при этом ω_0 молекул пусть получают живую силу, которая имеет значение между нулем и ε , ω_1 молекул — такую, которая лежит между ε и 2ε , ω_2 — такую, которая лежит между 2ε и 3ε , и т. д.

Так как при этом величины $\omega_0, \omega_1, \omega_2$ и т. д., очевидно, являются бесконечно малыми порядка ε , то нам удобнее будет положить

$$\omega_0 = \varepsilon f(0), \quad \omega_1 = \varepsilon f(\varepsilon), \quad \omega_2 = \varepsilon f(2\varepsilon) \dots \quad (19)$$

Вероятность соответствующего распределения состояния тогда будет, точно так же как и в первом разделе, задаваться числом перестановок из элементов этого распределения состояний, т. е. числом

$$\frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots}.$$

Как наименее вероятное распределение состояний, т. е. такое, которое соответствует тепловому равновесию, мы снова определим такое распределение, при котором это выражение будет иметь максимум, следовательно, знаменатель будет иметь минимум. Мы сразу же применим приближенную формулу, достаточно подробно мотивированную в первом разделе, подставляя вместо $\omega!$ величину $\sqrt{2\pi}(\omega/e)^\omega$, в которой, впрочем, можно опустить множитель $\sqrt{2\pi}$, потому что он входит в величину, которая должна быть минимальной, лишь в качестве постоянного множителя. Далее, вместо условия, что знаменатель должен быть минимальным, мы введем эквивалентное условие, что минимальным должен быть его логарифм [6]; тогда мы получим для теплового равновесия условие, что величина

$$M = \omega_0 l \omega_0 + \omega_1 l \omega_1 + \omega_2 l \omega_2 + \dots - n$$

должна быть минимальной при одновременном выполнении двух условий:

$$n = \omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots, \quad (20)$$

$$L = \epsilon \omega_1 + 2\epsilon \omega_2 + 3\epsilon \omega_3 + \dots, \quad (21)$$

которые идентичны уравнениям (1) и (2) первого раздела. Введем с помощью уравнений (19) вместо величин ω функцию f , в результате чего получим

$$M = \epsilon [f(0) l f(0) + f(\epsilon) l f(\epsilon) + f(2\epsilon) l f(2\epsilon) + \dots] + \\ + \epsilon l \epsilon [f(0) + f(\epsilon) + f(2\epsilon) + \dots] - n,$$

а уравнения (20) и (21) преобразуются в следующие:

$$n = \epsilon [f(0) + f(\epsilon) + f(2\epsilon) + \dots], \quad (22)$$

$$L = \epsilon [\epsilon f(\epsilon) + 2\epsilon f(2\epsilon) + 3\epsilon f(3\epsilon) + \dots]. \quad (23)$$

Вследствие уравнения (22) выражение для M можно записать в виде

$$M = \epsilon [f(0) l f(0) + f(\epsilon) l f(\epsilon) + f(2\epsilon) l f(2\epsilon) + \dots] - n + n l(\epsilon).$$

Так как n и ϵ постоянны (а также поскольку величина ϵ для всех возможных комплексов и поэтому также для всех возможных распределений состояний имеет одно и то же значение и, следовательно, рассматривается как постоянная здесь, где речь идет о переходе от одного распределения состояний к другому), то величина

$$M = \epsilon [f(0) l f(0) + f(\epsilon) l f(\epsilon) + f(2\epsilon) l f(2\epsilon) + \dots] \quad (24)$$

оказывается минимумом. Но мы знаем, что ε является крайне малой величиной, которая будет тем меньше, чем больше последовательность возможных живых сил приближается к непрерывной. Но для исчезающе малого ε мы можем записать суммы, входящие в уравнения (22) — (24), в виде определенных интегралов и получить следующие уравнения:

$$M' = \int_0^{\infty} f(x) l f(x) dx, \quad (25)$$

$$n = \int_0^{\infty} f(x) dx, \quad (26)$$

$$L = \int_0^{\infty} x f(x) dx. \quad (27)$$

Для отыскания такого вида функции $f(x)$, который доставляет выражению (25) при дополнительных условиях (26) и (27) минимум, как известно, нужно поступить следующим образом. К правой части уравнения (25) добавляются правые части двух уравнений, (26) и (27), умноженные на постоянные множители k и h соответственно. Полученную таким образом сумму

$$\int_0^{\infty} [f(x) l f(x) + k f(x) + h x f(x)] dx$$

нужно варьировать, причем x является независимой переменной, а f — варьируемой функцией. В результате получается

$$\int_0^{\infty} [l f(x) - k + 1 + h x] \delta f(x) dx.$$

Полагая величину, умноженную на $\delta f(x)$, т. е. выражение в квадратных скобках, равной нулю и определяя из полученного таким образом уравнения функцию $f(x)$, получаем

$$f(x) = C e^{-hx}. \quad (28)$$

Для краткости постоянная e^{-k-1} обозначена здесь через C . Вторая вариация M' равна

$$\delta^2 M' = \int_0^{\infty} \frac{[\delta f(x)]^2}{f(x)} dx.$$

Это некоторая необходимо положительная величина, так как $f(x)$ для всех значений x , лежащих между нулем и бесконечностью, является положительной. Следовательно, M' представляет собой минимум в смысле вариационного исчисления. Уравнение (28) дает нам резуль-

тат: в случае теплового равновесия вероятность того, что живая сила молекулы лежит между x и $x+dx$, равна

$$f(x) dx = Ce^{-hx} dx.$$

Вероятность того, что скорость молекулы лежит между ω и $\omega+d\omega$, будет, следовательно,

$$Ce^{-\frac{h m \omega^2}{2}} m \omega d\omega, \quad (29)$$

где m всегда будет обозначать массу молекулы.

Формула (29) дает правильное распределение состояний для упругих кругов, которые движутся в некоторой двумерной плоскости, или для упругих круговых цилиндров с параллельными осями, движущихся в пространстве, но не для упругих шаров, которые движутся в пространстве. Для последних экспоненциальная функция должна быть умножена на $\omega^2 d\omega$ вместо $\omega d\omega$. Для того чтобы получить распределение состояний, справедливое для этого последнего случая, мы должны другим способом выбрать первоначальное распределение листков в урне, из которой вынимаются различные комплекции. До сих пор мы предполагали, что в этой урне находится столько же листков, на которых записаны живые силы, лежащие в промежутке между нулем и ϵ , сколько листков, на которых записаны живые силы, лежащие в промежутке между ϵ и 2ϵ . Так же много должно быть листков с живыми силами, лежащими между 2ϵ и 3ϵ , между 3ϵ и 4ϵ и т. д.

Теперь мы предположим, что на листках, содержащихся в урне, написаны не живые силы, а три компоненты скорости u , v , w по трем координатным осям. При этом должны быть равными: число листков, для которых u лежит между 0 и ϵ , v — между 0 и ζ , w — между 0 и η ; далее, число листков, для которых u лежит между ϵ и 2ϵ , v — между ζ и 2ζ , w — между η и 2η , и вообще: число листков для которых u , v , w лежат между границами u и $u+\epsilon$, v и $v+\zeta$, w и $w+\eta$. Здесь u , v , w представляют собой произвольные величины, ϵ , ζ , η , напротив, являются заданными постоянными величинами, которые исчезающе малы. Если, за исключением этой модификации, оставить всю задачу неизменной, то мы получим распределение состояний, которое в действительности имеет место среди молекул газа⁵.

Обозначим теперь через

$$w_{abc} = \epsilon \zeta \eta f(a\epsilon, b\zeta, c\eta) \quad (30)$$

число молекул, содержащихся в какой-либо комплекции, для которых

⁵ Мы, конечно, могли бы с самого начала вместо величин ϵ , ζ , η , которые предполагались исчезающе малыми, написать du , dv , $d\omega$ и затем потребовать, чтобы распределение листков в урне было таким, что число тех листков, для которых u , v , w лежат между u и $u+du$, между v и $v+dv$, между w и $w+d\omega$, было бы пропорциональным произведению $du dv d\omega$, но не зависело бы от значений величин u , v , w . Прежнее же распределение листков в урне, если написать dx вместо ϵ , может быть охарактеризовано следующим образом: на одинаково большом количестве листков написаны живые силы, лежащие между 0 и dx , между dx и $2dx$, между $2dx$ и $3dx$ и т. д.

компоненты скорости лежат между $a\varepsilon$ и $(a+1)\varepsilon$, $b\xi$ и $(b+1)\xi$, $c\eta$ и $(c+1)\eta$; тогда число перестановок из элементов этой комплексии, т. е. перестановочность распределения состояний, к которому приводит эта комплексия, будет равно

$$\mathfrak{P} = n! \left(\prod_{a=-p}^{a=+p} \prod_{b=-q}^{b=+q} \prod_{c=-r}^{c=+r} w_{abc}! \right)^{-1}, \quad (31)$$

причем мы сразу же предположим, что u может принимать только значения из промежутка от $-p\varepsilon$ до $+p\varepsilon$, v — значения от $-q\xi$ до $+q\xi$, w — значения от $-r\eta$ до $+r\eta$. Для наивероятнейшего распределения состояний снова это выражение, или, если угодно, его логарифм, должно быть максимальным. Опять заменяя

$$n! \text{ на } \sqrt{2\pi} (n/e)^n, \quad \text{а } w! \text{ на } \sqrt{2\pi} (w/e)^w,$$

где, впрочем, множитель $\sqrt{2\pi}$ также можно опустить, поскольку каждый из этих множителей добавляет к $\ln \mathfrak{P}$ только постоянное слагаемое $-1/2 \ln(2\pi)$, мы получим в качестве условия для наивероятнейшего распределения состояний, что выражение

$$- \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} w_{abc} \ln w_{abc}$$

должно быть максимальным. Это выражение отличается от $\ln \mathfrak{P}$ только постоянным слагаемым, так как в нем также опущена постоянная величина $n \ln n$.

Что же касается уравнений, выражающих условие того, что число молекул должно быть равно n , а их полная живая сила — равной L , то они получают следующий вид:

$$n = \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} w_{abc}, \quad (32)$$

$$L = \frac{m}{2} \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} (a^2 \varepsilon^2 + b^2 \xi^2 + c^2 \eta^2) w_{abc}. \quad (33)$$

Подставив вместо w_{abc} его значение из уравнения (30), сразу же обнаруживаем, что тройные суммы после того, как в них опустить постоянные слагаемые, переходят в тройные интегралы, в результате чего величина, которая должна быть максимальной, получает значение

$$\Omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) \ln f(u, v, w) du dv dw, \quad (34)$$

а два уравнения для условий переходят в

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) du dv dw, \quad (35)$$

$$L = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) du dv dw. \quad (36)$$

Величину Ω , которая отличается только постоянными слагаемыми от логарифма перестановочности и которая имеет особую важность для последующего, мы будем называть мерой перестановочности. Я замечу, впрочем, что исключение этих постоянных имеет и еще одно преимущество: благодаря ему достигается то свойство, что полная мера перестановочности объединения двух тел равна сумме мер перестановочности каждого тела в отдельности.

Итак, требуется отыскать максимум величины (34) при дополнительных условиях (35) и (36). Решение этой задачи не нуждается в дальнейшем разъяснении, поскольку она представляет собой частный случай той задачи, которую я уже обсуждал в моей работе «О тепловом равновесии газов, на которые действуют внешние силы» в разделе, непосредственно предшествующем «Добавлению». Там я уже дал доказательство того, что она приводит к такому распределению состояний, которое действительно соответствует состоянию теплового равновесия. Таким образом, очевидно, мы в самом деле имеем право говорить, что то распределение состояний, которое является наивероятнейшим среди всех возможных, соответствует также состоянию теплового равновесия. Поэтому если урна заполнена листками только что описанным способом, то самым вероятным будет, что на вынутых листках окажется записанным распределение состояний, соответствующее тепловому равновесию. Я, однако, считаю, что необоснованно утверждать это без дальнейших разъяснений как нечто само собой разумеющееся по крайней мере, без того, чтобы предварительно очень точно определить, что, собственно, следует понимать под наивероятнейшим распределением состояний. Если например, в этом определении позволить произвести небольшую модификацию — что урна остается заполненной листками первоначально описанным способом, — то эта теорема уже оказывается несправедливой.

Причина, вследствие которой только одно распределение листков приводит к верному распределению состояний, по-видимому, не будет чем-то новым для тех, кто уже имел дело с задачами подобного рода. А именно, она заключается в следующем факте: если мы соберем вместе все молекулы, координаты которых в некоторый определенный момент времени лежат между границами

$$\xi \text{ и } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ и } \eta + d\eta, \quad \zeta \text{ и } \zeta + d\zeta, \quad (37)$$

а компоненты скоростей — между

$$u \text{ и } u + du, \quad v \text{ и } v + dv, \quad w \text{ и } w + dw, \quad (38)$$

и допустим, что все эти молекулы при заданных условиях сталкиваются с некоторой определенной молекулой, то их координаты по истечении вполне определенного времени должны лежать между границами

$$E \text{ и } E + dE, \quad H \text{ и } H + dH, \quad Z \text{ и } Z + dZ, \quad (39)$$

а компоненты их скоростей — между границами

$$U \text{ и } U+dU, V \text{ и } V+dV, W \text{ и } W+dW. \quad (40)$$

Тогда всегда будет иметь место соотношение

$$d\xi d\eta d\zeta dudvdw = d\Xi dH dZ dU dV dW. \quad (41)$$

Эта теорема справедлива и в гораздо более общем смысле. В начальный момент времени координаты и компоненты скорости произвольно выбранных молекул (материальных точек) могут лежать между границами (37) и (38), на эту молекулу могут действовать произвольные силы, по истечении одного и того же времени t координаты и компоненты скоростей всей совокупности молекул могут лежать между границами (39) и (40), и тогда всякий раз уравнение (41) будет выполняться.

Эту теорему и еще более общую, исчерпывающе точно сформулированную и очень простым образом обоснованную, можно найти на с. 12 книги Н. Watson «A treatise on the kinetic theory of gases».

Если же вместо компонент скорости до и после воздействия сил ввести живую силу x и два угла α и β , определяющие направление скорости, и если перед воздействием сил эти величины лежали между границами

$$\begin{aligned} \xi \text{ и } \xi+d\xi, \quad \eta \text{ и } \eta+d\eta, \quad \zeta \text{ и } \zeta+d\zeta, \\ x \text{ и } x+dx, \quad \alpha \text{ и } \alpha+d\alpha, \quad \beta \text{ и } \beta+d\beta, \end{aligned}$$

а после воздействия сил --

$$\begin{aligned} \Xi \text{ и } \Xi+d\Xi, \quad H \text{ и } H+dH, \quad Z \text{ и } Z+dZ, \\ X \text{ и } X+dX, \quad A \text{ и } A+dA, \quad B \text{ и } B+dB, \end{aligned}$$

то будет иметь место соотношение

$$d\xi d\eta d\zeta \sqrt{x} dx \varphi(\alpha, \beta) d\alpha d\beta = d\Xi dH dZ \sqrt{X} dX \varphi(A, B) dA dB.$$

Таким образом, произведение дифференциалов $dudvdw$ непосредственно переходит в $dUdVdW$. Поэтому листки в урне должны быть подобраны так, чтобы на одинаково большом числе листков были записаны компоненты скоростей, которые лежат между u и $u+du$, v и $v+dv$, w и $w+dw$, что всегда возможно для значений u , v , w . Вообще, если положение определяется с помощью каких-либо координат, то скорости должны определяться соответствующими «импульсами». Что же касается $\sqrt{x}dx$, то это выражение переходит в $\sqrt{X}dX$. Поэтому при введении живых сил листки должны быть подобраны так, чтобы на одном и том же их числе были записаны значения живых сил, которые лежат между x и $x+\sqrt{x}dx$, причем dx является постоянным, а x — совершенно произвольным.

Применяя только что упомянутую теорему и привлекая принципы, изложенные в моих «Замечаниях о некоторых проблемах механической теории теплоты» (с. 10 отдельного оттиска), можно получить также непосредственное доказательство того, что такой способ нахождения

наивероятнейшего распределения состояний, к которому должно приводить правильное распределение состояний, соответствующее тепловому равновесию, является единственно допустимым. Здесь же мы а posteriori убедились, что именно он приводит к правильному распределению состояний, и сделали отсюда вывод, что распределение состояний, соответствующее тепловому равновесию, является наивероятнейшим в нашем смысле.

Конечно, легко тем же способом рассмотреть также случаи, в которых наряду с условием сохранения живой силы заданы еще и другие условия. Поставим, например, задачу таким образом: среди некоторого заданного, естественно, очень большого числа молекул компоненты скоростей u, v, w распределены так, что: 1) сумма живых сил всех молекул представляет собой некоторую заданную величину; кроме того, заданы: 2) компонента скорости общего центра тяжести всех молекул в направлении оси x ; 3) ее компонента по оси y ; 4) ее компонента по оси z . Возникает вопрос, каково наивероятнейшее распределение компонент скоростей молекул; причем это понятие, естественно, опять понимается в том же самом смысле, что и ранее. Тогда мы получаем совершенно ту же задачу, только вместо единственного уравнения для условий будем иметь четыре уравнения. Решение этой задачи доставляет для наивероятнейшего распределения состояний выражение

$$f(u, v, w) du dv dw = C e^{-h[(u-\alpha)^2 + (v-\beta)^2 + (w-\gamma)^2]},$$

где $C, h, \alpha, \beta, \gamma$ — константы. Это выражение действительно является распределением состояний для некоторого газа, который находится в тепловом равновесии при постоянной температуре, однако полная масса его не покоится, а перемещается с некоторой постоянной скоростью. Между прочим, если добавить еще и другие подходящие уравнения для условий, то можно таким же способом подходить к решению и других задач, например о вращении газа, а также всех случаев, рассмотренных в моей статье «О построении и интегрировании уравнений, которые определяют молекулярное движение в газах» (*Über die Aufstellung und Integration der Gleichungen, welche die Molekularbewegung in Gasen bestimmen*).

Относительно перехода от выражения (31) к выражению (34) нужно заметить еще кое-что. Формула для $x!$ в полном виде такова:

$$\sqrt{2\pi x} (x/e)^x e^{\frac{1}{12x} + \dots}.$$

Подстановка этого значения в формулу (31), следовательно, сразу же дает

$$\mathfrak{P} = \frac{\sqrt{2\pi} n^{n+1/2} e^{\frac{1}{12n} + \dots}}{(2\pi)^{p+q+r+3/2} \prod_{a=+p}^{a=+p} \prod_{b=+q}^{b=+q} \prod_{c=+r}^{c=+r} (w_{abc})^{w_{abc}+1/2} e^{\frac{1}{12} \frac{1}{w_{abc}} + \dots}}, \quad (42)$$

отсюда следует

$$l\mathfrak{P} = \left(n + \frac{1}{2}\right) l n - \frac{1}{12n} + \dots - (p + q + r + 1) l(2\pi) - \\ - \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} \left[\left(w_{abc} + \frac{1}{2} \right) l w_{abc} + \frac{1}{12 w_{abc}} + \dots \right].$$

Теперь прежде всего следует принять во внимание, что согласно нашему определению при нахождении величины $\mathfrak{P}$ сначала всегда нужно предположить, что число молекул, т. е. n (а тем самым и w_{abc}), возрастает все больше и больше. Только при этом условии можно пренебречь ε , ζ , η , ибо тогда они представляют собой величины другой природы, т. е. бесконечно малые. Поэтому все члены, которые имеют n или w_{abc} в знаменателе, обращаются в нуль, а величиной $1/2$ в выражении $w_{abc} + 1/2$ можно пренебречь. Дело в том, что члены, которые определяют величину w_{abc} , относятся к членам, приводящим к $1/2$, как величины, которые характеризуют всю массу газа, относятся к величинам, характеризующим только какую-то отдельную молекулу. Последними величинами можно пренебречь, поскольку мы предполагаем, что число молекул все более и более возрастает, так что отдельная молекула по сравнению с ним играет все меньшую роль. Поэтому сразу же получаем

$$l\mathfrak{P} = n l n - (p + q + r + 1) l(2\pi) - \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} w_{abc} l w_{abc}.$$

Подставляя сюда для w_{abc} выражение $\varepsilon \zeta \eta f(a\varepsilon, b\zeta, c\eta)$, получаем

$$l\mathfrak{P} = n l n - (p + q + r + 1) l(2\pi) - n l(\varepsilon \zeta \eta) - \\ - \sum_{a=-p}^{a=+p} \sum_{b=-q}^{b=+q} \sum_{c=-r}^{c=+r} \varepsilon \zeta \eta f(a\varepsilon, b\zeta, c\eta) l f(a\varepsilon, b\zeta, c\eta).$$

Легко видеть, что все слагаемые правой части этого выражения до тройной суммы являются постоянными; поэтому эти постоянные можно опустить, можно также считать величины ε , ζ , η неограниченно уменьшающимися, а величины p , q , r , напротив, возрастающими до бесконечности. Тогда тройная сумма обращается в тройной определенный интеграл, взятый от $-\infty$ до $+\infty$, и мы сразу же переходим от $l\mathfrak{P}$ к выражению Ω для меры перестановочности, заданному формулой (34). При этом самым сомнительным может показаться предположение, что w_{abc} весьма велико по сравнению с $1/2$, т. е. что очень большим является число молекул, компоненты скоростей которых лежат между границами $a\varepsilon$ и $(a+1)\varepsilon$, $b\zeta$ и $(b+1)\zeta$, $c\eta$ и $(c+1)\eta$ (последние идентичны границам u и $u+du$, v и $v+dv$, w и $w+dw$). На первый взгляд это может показаться странным, поскольку число молекул газа хотя и велико, но все же конечно, в то время как du , dv , dw представляют собой математические дифференциалы. Тем не менее после более подроб-

ных рассуждений это предположение становится само собой разумеющимся, потому что все применения дифференциального исчисления к теории газов основываются на том же самом предположении. Если, к примеру, производить расчеты явлений диффузии, внутреннего трения, теплопроводности и т. п., то так же предполагается, что в каждом бесконечно малом элементе объема $dx dy dz$ находится бесконечно много молекул газа, компоненты скоростей которых лежат между границами u и $u+du$, v и $v+dv$, w и $w+dw$. Вышеупомянутое предположение не означает ничего, кроме того, что границы для u , v , w можно раздвинуть так, что очень много молекул будут иметь компоненты скорости, лежащие между этими границами, но, несмотря на это, все эти молекулы еще могут рассматриваться нами так, как будто они обладают одними и теми же компонентами скорости.

III. РАССМОТРЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ВНЕШНИХ СИЛ

Я хочу теперь обобщить полученные в предыдущих разделах формулы переходом сначала к так называемым многоатомным молекулам газа, а затем введением внешних сил, в результате чего будет намечен переход к совершенно произвольным жидким и твердым телам по меньшей мере. Для того чтобы получать не слишком большое разнообразие рассматриваемых случаев, я всегда буду иметь дело только с самым важным случаем, когда не задано никаких дополнительных уравнений для условий, кроме уравнения живых сил.

Первое обобщение наших формул может быть проведено без всяких трудностей. До сих пор мы предполагали, что каждая из молекул представляет собой упругую сферу или материальную точку, или, более общо, что ее положение в пространстве полностью определяется тремя переменными (например, тремя прямоугольными координатами). Известно, что для реальных молекул газа это не имеет места. Поэтому мы предположим, что для полного определения положения всех частей молекулы в пространстве трех переменных недостаточно, что для этого требуется r переменных

$$p_1, p_2, p_3, \dots, p_r,$$

так называемых обобщенных координат (generalized coordinates) Три из них, p_1, p_2, p_3 , должны быть прямоугольными координатами центра тяжести молекулы, остальные могут быть либо координатами отдельных атомов относительно центра тяжести, либо направляющими углами, что всегда служит для частичного определения положения всей молекулы либо некоторой ее части.

Также освободимся от ограничения, что в пространстве имеется только один-единственный вид молекул газа. Напротив, предположим, что имеется еще и другой вид, у которого каждая молекула имеет обобщенные координаты

$$p'_1, p'_2, p'_3, \dots, p'_r,$$

а также некоторый третий вид с обобщенными координатами

$$p_1'', p_2'', p_3'', \dots, p_r'',$$

всего же пусть имеется $v+1$ различных видов молекул. Обобщенные координаты последнего вида пусть будут

$$p_1^{(v)}, p_2^{(v)}, p_3^{(v)}, \dots, p_r^{(v)}.$$

Три первых координаты всегда являются прямоугольными координатами центра тяжести. Естественно, теперь необходимо сделать предположение, что каждый отдельный вид имеет очень много молекул. Затем мы обозначим через l полную живую силу какой-нибудь одной из молекул первого вида, через χ — ее силовую функцию или эргал (так что $\chi + l$ является постоянной, до тех пор пока действующими являются только внутренние силы молекулы). Далее пусть

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_r$$

будут представлять собой импульсы, соответствующие координатам $p_1, p_2, \dots, p_r$ (иными словами, мы представляем себе l выраженной через координаты $p_1, p_2, \dots, p_r$ и их производные по времени

$$\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dot{p}_3, \dots, \dot{p}_r$$

и обозначаем величины $c_1 \frac{dl}{d\dot{p}_1}, c_2 \frac{dl}{d\dot{p}_2}, \dots$ через $q_1, q_2, \dots$, где $c_1, c_2, \dots$ являются произвольными постоянными).

Здесь я хочу заметить, что в моей статье «Замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты» (III раздел) величины, обозначенные символами p_i , имеют тот же смысл, что и обозначенные здесь через q_i , в то время как там они назывались производными координат; расхождение, впрочем, едва ли может привести к неправильному пониманию.

Аналогичные величины для молекул других газов мы будем отмечать соответствующими индексами. Тогда согласно расчетам Максвелла, Уотсона и моим в состоянии теплового равновесия число молекул, для которых величины $p_4, p_5, \dots, p_r, q_1, q_2, q_3, \dots, q_r$ лежат между границами

$$p_i \text{ и } p_i + dp_i, \quad p_j \text{ и } p_j + dp_j \text{ и т. д. до } q_r \text{ и } q_r + dq_r, \quad (43)$$

задается выражением

$$C e^{h(\chi-l)} dp_4 dp_5 \dots dq_r, \quad (44)$$

в котором C и h — постоянные и, следовательно, не зависят от величин p и q . Аналогичные выражения, естественно, справедливы и для остальных видов молекул, при этом h имеет одно и то же значение для всех видов, что неверно для C . Точно так же выражение (44) получается рассуждениями, которые совершенно аналогичны изложенным в I и II разделах. Рассмотрим все те молекулы какого-либо, например первого, вида, для которых переменные $p_4, p_5, \dots, q_r$ в какой-либо

момент времени, например при $t=0$, лежат между границами (43). По истечении некоторого определенного времени t значения этих переменных должны лежать между границами

$$P_4 \text{ и } P_4 + dP_4, P_5 \text{ и } P_5 + dP_5 \text{ и т. д. до } Q_r \text{ и } Q_r + dQ_r. \quad (45)$$

Тогда согласно уже упоминавшейся общей теореме справедливо следующее соотношение:

$$dp_4 dp_5 \dots dq_r = dP_4 dP_5 \dots dQ_r, \quad (46)$$

поскольку само собой разумеется, что

$$dp_1 dp_2 dp_3 = dP_1 dP_2 dP_3.$$

Следовательно, переменные

$$p_4, p_5, \dots, q_r$$

действительно обладают тем свойством, что произведение их дифференциалов при постоянном временном интервале не изменяет своего значения. Следовательно, мы должны вообразить $v+1$ урн; в первой из них находятся листки, на которых записаны все возможные значения переменных $p_4, p_5, \dots, q_r$, и число листов со значениями переменных, заключенными между границами (43), должно быть постоянным, как только оно будет разделено на произведение $dp_4 dp_5 \dots dq_r$.

Точно так же на листках второй урны должны быть записаны значения переменных $p_4', p_5', \dots, q_r'$, при этом, однако, постоянная, упомянутая выше, может иметь какое-то другое значение. То же самое справедливо для остальных урн.

Вынем теперь из первой урны для каждой из молекул первого вида по одному листку, из второй урны — для каждой молекулы газа второго вида и т. д. Мы будем считать, что переменные, определяющие состояние каждой из молекул, принимают только такие значения, которые записаны на листке, вынутом для соответствующей молекулы. Тогда, естественно, зависит всецело от случая, какой закон распределения состояний молекул получится с помощью такого рода жребия, и нужно прежде всего отбросить все те распределения состояний, при которых полная живая сила всех молекул имеет значение, отличное от заданного заранее. После этого наимвероятнейшим будет, что с помощью жребия будет получено именно то распределение состояний, которое определено формулой (44), т. е. распределение, соответствующее тепловому равновесию. Доказательство этого не представляет затруднений. Поэтому теорему, установленную в первых двух разделах, можно сразу же обобщить на этот случай.

Мы продвинемся в обобщении задачи еще на один шаг, если предположим, что газ состоит из молекул, которые обладают точно такими же свойствами, как в только что рассмотренном случае, но на них действуют так называемые внешние силы, т. е. такие силы, которые, подобно силе тяжести, обусловлены причинами, находящимися за пределами газа. Более подробную характеристику и способ описания таких

внешних сил можно найти в моей статье «О тепловом равновесии газов, на которые действуют внешние силы». Решение проблемы существования остается тем же, что и раньше, только теперь распределение состояний не будет одним и тем же во всех частях сосуда, заполненного молекулами газа, и, следовательно, теперь также не будет иметь места равенство $dp_1 dp_2 dp_3 = dP_1 dP_2 dP_3$. Поэтому теперь мы будем понимать под обобщенными координатами $p_1, p_2, \dots, p_r$ произвольные переменные самого общего типа, которых достаточно для того, чтобы определить абсолютное положение молекулы в пространстве и относительное положение ее составных частей.

Условие, что p_1, p_2, p_3 должны быть обязательно прямоугольными координатами центра тяжести молекулы газа первого вида, снимается поэтому теперь полностью. Это, естественно, справедливо и для молекул других видов. Здесь, однако, следует сделать одно замечание. В то время как ранее необходимым было лишь условие, что в сосуде в целом находится очень много молекул каждого вида, то теперь требуется, чтобы даже в малом элементе объема, внутри которого внешние силы не меняются заметным образом, уже имелось чрезвычайно большое количество молекул (предположение, которое делается, впрочем, для каждой задачи теории газов, когда в игру вступают внешние силы). Наш метод жеребьевки всегда предполагает, что состояния очень большого числа молекул могут рассматриваться как совершенно одинаковые в том смысле, что распределение состояний не будет изменяться, если эти молекулы обмениваются друг с другом своими состояниями. В таком случае вероятность распределения состояний определяется числом комплексов, из которых проистекает соответствующее распределение состояний.

Пусть теперь снова, как и в только что рассмотренном случае, имеется $v+1$ видов молекул, для чего, так же как и раньше, следует представить себе $v+1$ воображаемых урн.

Теперь мы снова предположим вначале, что вынута комплексия, для которой равно

$$\omega_{000\dots} = f(0, 0, 0, \dots) \alpha \beta \gamma \dots$$

молекул имеют переменные $p_1, p_2, \dots, q_r$ между границами 0 и α , 0 и β , 0 и γ и т. д.; далее равно

$$\omega_{100\dots} = f(\alpha, 0, 0, \dots) \alpha \beta \gamma \dots$$

молекул имеют переменные между границами α и 2α , 0 и β , 0 и γ и т. д., и в общем случае равно

$$\omega_{a1\dots} = f(a\alpha, b\beta, c\gamma, \dots, k\kappa) \alpha \beta \gamma \dots \kappa \quad (47)$$

молекул имеют переменные $p_1, p_2, \dots, q_r$ между границами

$$a\alpha \text{ и } (a+1)\alpha, \quad b\beta \text{ и } (b+1)\beta \dots k\kappa \text{ и } (k+1)\kappa. \quad (48)$$

Эти границы должны быть столь близки, что можно отождествить все значения, лежащие между ними, т. е., следовательно, положение дел

можно рассматривать так, как будто переменная p_1 может принимать только значения $0, \alpha, 2\alpha, 3\alpha$ и т. д., p_2 — только значения $0, \beta, 2\beta, 3\beta$ и т. д. Пусть n представляет собой полное число молекул газа первого вида. Если, как и раньше, обозначить соответствующими верхними индексами величины, имеющие отношение к остальным видам газа, то выражение

$$\mathfrak{P} = \frac{n! n'! n''! \dots n^{(v)}!}{\prod \omega_{abc\dots k}! \prod \omega'_{a'b'c'\dots k'}! \prod \omega''_{a''b''c''\dots k''}! \dots \prod \omega^{(v)}_{a^{(v)}b^{(v)}c^{(v)}\dots k^{(v)}!}} \quad (49)$$

представляет собой число перестановок элементов этой комплексии, т. е. величину, которую мы называли ее перестановочностью. Произведения следует понимать так, что числа $a, b, \dots, a', b', \dots$ и т. д. должны пробегать все вообще возможные значения; таким образом, например, если иметь дело с прямоугольными координатами, то все возможные значения от $-\infty$ до $+\infty$, если с углами, — то все значения от 0 до 2π и т. п.

Рассмотрим сначала случай, когда p_1 действительно может принимать только значения $0, 2\alpha, 3\alpha, \dots$, и так же обстоит дело с остальными переменными. Тогда, следовательно, выражение (49) дает число комплексий, которые приводят к одному и тому же распределению состояний; но это число согласно сделанным выше предположениям представляет собой меру вероятности этого распределения состояний. Величины ω и n всегда очень большие; поэтому $\omega!$ опять можно заменить на $\sqrt{2\pi}(\omega/e)^{\omega}$. Обозначая, далее, сумму

$$n \ln n + n' \ln n' + \dots + n^{(v)} \ln n^{(v)}$$

через N , мы можем также заменить $n!$ на $\sqrt{2\pi}(n/e)^n$ и получить в результате, переходя одновременно к логарифмам,

$$\ln \mathfrak{P} = N - C \ln(2\pi) - \left[\sum \omega_{ab\dots k} \ln \omega_{ab\dots k} + \sum \omega'_{a'b'\dots k'} \ln \omega'_{a'b'\dots k'} \right]. \quad (50)$$

Суммы здесь следует понимать в том же смысле, как и произведения в формуле (49). Число $2C$ представляет собой уменьшенное $v+1$ число факториалов, стоящих в знаменателе формулы (49). Подставим теперь в формуле (50) вместо величин ω их значения из уравнения (47), а затем перейдем к пределу при все более уменьшающихся $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

Если величину, которая получается после отбрасывания избыточных постоянных, снова обозначить через Ω и назвать мерой перестановочности, то получим

$$\Omega = - \left[\int \dots \int f(p_1, p_2, \dots, q_r) \ln f(p_1, p_2, \dots, q_r) dp_1 dp_2 \dots dq_r + \right. \\ \left. - \int \dots \int f(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) \ln f(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) dp'_1 dp'_2 \dots dq'_r + \dots \right]. \quad (51)$$

Интегрирование везде должно быть распространено на все возможные значения переменных. Что же до выражения в квадратных скобках, то я уже доказал в своей статье «О тепловом равновесии молекул газа,

на которые действуют внешние силы», что его минимум определяет состояние теплового равновесия молекул газа. Естественно, в качестве уравнения условия должно быть еще добавлено уравнение живых сил

IV. ОБ УСЛОВИЯХ МАКСИМУМА ПРОИЗВЕДЕНИЯ БЕЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТЕПЕНЕЙ ВСЕХ ЗНАЧЕНИЙ ФУНКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЙ

Прежде чем приступить к обсуждению второго начала, я хочу еще раз коротко остановиться на задаче, значение которой, как я надеюсь, уже достаточно ясно освещено в первом разделе при обсуждении работ Оскара Эмиля Мейера, посвященных этому предмету, а именно, на задаче нахождения максимума произведения вероятностей всех возможных состояний. Однако я буду рассматривать эту задачу только для газов, состоящих из одноатомных молекул, причем и здесь ограничусь лишь случаем, когда, кроме уравнения живых сил, не имеется никаких других дополнительных условий.

Рассмотрим сначала простейший случай, когда живая сила принимает только дискретные значения, например $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, p\epsilon$, и при обсуждении этой задачи с самого начала введем как переменные не компоненты скоростей, а живые силы. Как и раньше, мы будем обозначать через $w_0, w_1, w_2, \dots, w_p$ число молекул, которые обладают живыми силами $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots$

Тогда, если понимать эту задачу в том же смысле, как до сих пор, то условия будут таковы. Величина

$$B = w_0 w_1 w_2 \dots w_p,$$

или, если угодно, величина

$$lB = lw_0 + lw_1 + lw_2 + \dots + lw_p \quad (52)$$

должна быть максимальной, причем одновременно должны выполняться дополнительные условия

$$n = w_0 + w_1 + w_2 + \dots + w_p \quad (53)$$

и

$$L = (w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \dots + pw_p)\epsilon. \quad (54)$$

Прибавив к выражению (52) правые части уравнений (53) и (54), которые умножены соответственно на постоянные множители h и k , мы приравняем нулю частные производные полученной таким образом суммы по каждой из переменных $w_0, w_1, w_2, \dots$, в результате получим уравнения

$$\frac{1}{w_0} + h = 0, \quad \frac{1}{w_1} + h + k = 0, \quad \frac{1}{w_2} + h + 2k = 0 \text{ и т. д.,}$$

откуда после исключения постоянных h и k следует

$$\frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_0} = \frac{1}{w_2} - \frac{1}{w_1} = \frac{1}{w_3} - \frac{1}{w_2} = \dots$$

или

$$\frac{1}{\omega_0} = a, \quad \frac{1}{\omega_1} = a + b, \quad \frac{1}{\omega_2} = a + 2b, \dots, \frac{1}{\omega_p} = a + pb. \quad (55)$$

Подставляя эти значения в уравнения (53) и (54), получим два уравнения для определения двух постоянных a и b :

$$n = \frac{1}{a} + \frac{1}{a+b} + \frac{1}{a+2b} + \dots + \frac{1}{a+pb},$$

$$L = \frac{\varepsilon}{a+b} + \frac{2\varepsilon}{a+2b} + \frac{3\varepsilon}{a+3b} + \dots + \frac{p\varepsilon}{a+pb}.$$

Прямое определение двух неизвестных a и b из этих уравнений потребовало бы чрезвычайно длинных выкладок. Пожалуй, несколько быстрее можно было бы достигнуть цели в каждом отдельном случае с помощью правила ложного положения, однако я не хочу утруждать себя также и вычислениями подобного рода и ограничусь здесь лишь общим обсуждением того, как ожидаемые решения могут быть получены окольным путем. При этом, однако, снова следует иметь в виду, что только что выведенные уравнения могут дать только приближенное решение задачи, так как сама эта задача допускает решение не в дробях, а только в целых положительных числах. Прежде всего здесь бросается в глаза, что эта задача утрачивает смысл, если произведение $p \cdot \frac{p+1}{2}$ оказывается

больше, чем L/ε , потому что в таком случае из уравнений условий с необходимостью следует, что одно из ω , а значит, и произведение B должно иметь значение, равное нулю.

Следовательно, о максимуме величины B , вообще говоря, не может быть и речи. Поэтому, для того чтобы наша задача вообще имела смысл, слишком большие живые силы не должны быть возможными. Если $p \cdot \frac{p+1}{2} = \frac{L}{\varepsilon}$, то, для того чтобы B могло быть отличным от нуля, все

ω , вплоть до ω_p , должны быть равны единице. Больше многообразие может быть, естественно, только тогда, когда для p будет выбрано еще меньшее значение. Тогда, если только n является достаточно большим, вышеупомянутые уравнения будут применимы, по крайней мере приближенно. Тогда a будет играть все меньшую роль по сравнению с b , следовательно, ω_0 примет очень большое, а ω_1 — гораздо меньшее значение. Значение ω_2 будет лежать близко к $\omega_1/2$, значение ω_3 — близко к $2\omega_2/3$ и т. д. Вообще, уменьшение величины ω с возрастанием их номера будет довольно незначительным, — несравненно более незначительным, чем ранее, когда вместо максимума $\omega_0\omega_1\omega_2 \dots$ отыскивался максимум $\omega_0^p\omega_1^{p-1}\omega_2^{p-2} \dots$. Придадим p еще меньшее значение. Тогда значение a будет немногим меньше, чем b , и тогда величина ω_0 будет того же порядка, что и остальные ω ; в этом случае ω_2 будет определено больше, чем $\omega_1/2$, так же как ω_3 будет больше, чем $2/3\omega_2$ и т. д. Уменьшение ω с возрастанием номера является еще более незначительным. При еще большем

уменьшении p величина a становится превалирующей, а ω , по крайней мере для небольших номеров, почти перестает уменьшаться. Наконец, пусть b будет отрицательным, а значения величин ω даже увеличиваются с возрастанием номера. Примерами будут следующие случаи; в каждом из них величинам ω , при которых B будет максимальным, с самого начала приданы целочисленные значения:

$$\begin{aligned} n = 30, L = 30\varepsilon, p = 5, \omega_0 = 17, \omega_1 = 5, \omega_2 = 3, \omega_3 = 2, \omega_4 = 2, \omega_5 = 1; \\ n = 31, L = 26\varepsilon, p = 4, \omega_0 = 18, \omega_1 = 6, \omega_2 = 3, \omega_3 = 2, \omega_4 = 2; \\ n = 40, L = 40\varepsilon, p = 5, \omega_0 = 23, \omega_1 = 7, \omega_2 = 3, \omega_3 = 3, \omega_4 = 2, \omega_5 = 2; \\ n = 40, L = 40\varepsilon, p = 6, \omega_0 = 24, \omega_1 = 6, \omega_2 = 3, \omega_3 = 3, \omega_4 = 2, \omega_5 = 1; \\ \omega_6 = 1; \\ n = 18, L = 45\varepsilon, p = 5, \omega_0 = 3, \omega_1 = 3, \omega_2 = 3, \omega_3 = 3, \omega_4 = 3, \omega_5 = 3; \\ n = 23, L = 86\varepsilon, p = 5, \omega_0 = 1, \omega_1 = 2, \omega_2 = 2, \omega_3 = 3, \omega_4 = 4, \omega_5 = 11. \end{aligned}$$

Перейдем теперь к случаю, когда живые силы непрерывно принимают все возможные значения, и снова с самого начала введем в качестве определяющей переменной живую силу x , тогда в соответствии с нашим способом рассмотрения задача примет следующий вид.

Выражение

$$Q = \int_0^P l f(x) dx$$

должно быть максимальным, причем одновременно выполняются условия

$$n = \int_0^P f(x) dx \quad \text{и} \quad L = \int_0^P x f(x) dx,$$

где n и L являются заданными постоянными, P также является постоянным. Я намеренно пока положил верхний предел интегрирования равным не ∞ , а P . Затем всегда можно будет легко перейти к пределу для все более возрастающих P .

Снова обращаясь к правилам, получаем

$$\delta \int_0^P [l f(x) + h f(x) + k x f(x)] dx = \int_0^P \left[\frac{1}{f} + h + kx \right] dx \delta f = 0,$$

откуда следует

$$f = - \frac{1}{h + kx} = \frac{1}{a + bx},$$

если положить $h = -a$, $k = -b$. Для определения этих двух постоянных служат уравнения

$$n = \int_0^P f(x) dx = \frac{1}{b} l \frac{a + bP}{a},$$

$$L = \int_0^P x f(x) dx = \frac{P}{b} - \frac{a}{b^2} l \frac{a + bP}{a},$$

откуда, если обозначить частные a/b через α , следует

$$L + \alpha n = P/b, \quad bn = l \left(1 + \frac{P}{\alpha} \right),$$

откуда

$$(L + \alpha n) l \left(1 + \frac{P}{\alpha} \right) = Pn. \quad (56)$$

Из этого трансцендентного уравнения сначала нужно определить α . после чего легко можно найти a и b . Так как Pn представляет собой живую силу, которой обладал бы весь газ, если бы каждая молекула имела наибольшую живую силу P из вообще возможных, то непосредственно очевидно, что Pn должно быть бесконечно большой величиной по сравнению с L . Величина L/n представляет собой среднюю живую силу одной молекулы. Тогда легко убедиться, что P/α не может быть конечной величиной, поскольку в таком случае $Pn/\alpha n$ должно было бы быть конечным, и в выражении $L + \alpha n$ можно было бы пренебречь L . Но тогда из уравнения (56) выпало бы все, вплоть до P/α , и ему удовлетворяли бы только бесконечно малые значения этой величины, что противоречило бы первоначально сделанному предположению. Точно так же не может быть бесконечно малым и P/α , потому что тогда L снова было бы бесконечно малым по сравнению с αn ; в этом случае можно было бы разложить $l(1 + P/\alpha)$ по степеням P/α , и уравнение (56) давало бы для P/α некоторое конечное значение. Следовательно, еще остается только возможность, что P/α является очень большим. Поскольку тогда $\frac{\alpha n}{Pn} \sim \frac{Pn}{\alpha n}$ является бесконечно малым, то уравнение (56) даст

$$\alpha = \frac{a}{b} = pe^{nP/L},$$

откуда следует

$$b = P/L, \quad a = \frac{P^2}{L} e^{nP/L}.$$

Из этих уравнений вытекает, что при принятом в этом разделе способе рассмотрения задачи для возрастающих p , W , L вероятность различия живых сил совершенно не приближается ни к какому пределу, определенному с помощью средней живой силы одной молекулы.

Рассмотрим теперь еще и вторую задачу, которая, насколько это возможно, соответствует действительности. А именно, мы теперь примем в качестве определяющих переменных три компоненты скорости u , v , w , параллельные трем координатным осям, и будем отыскивать максимум выражения

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} l f(u, v, w) du dv dw$$

при условии, что два выражения

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) du dv dw$$

и

$$L = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) du dv dw$$

представляют собой заданные постоянные. Вводя для u, v, w величину скорости

$$w = \sqrt{u^2 + v^2 + \dot{w}^2}$$

и два угла ϑ и φ (долготу и широту), определяющие ее направление, как известно, будем иметь

$$du dv dw = w^2 dw \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

откуда

$$Q = 4\pi \int_0^P l f(\rho) \rho^2 d\rho, \quad (57)$$

$$n = 4\pi \int_0^P \rho^2 f(\rho) d\rho, \quad (58)$$

$$L = 4\pi \int_0^P \rho^4 f(\rho) d\rho. \quad (59)$$

В этих выражениях учтено очевидное обстоятельство, что в отсутствие действия внешних сил $f(u, v, w)$ не зависит от направления скорости. Вместо того чтобы интегрировать до бесконечности, мы снова намеренно интегрировали до конечного значения P . Если здесь определить $f(\rho)$ точно так же, как только что была определена $f(x)$, то получим

$$f(\rho) = -\frac{1}{h + k\rho^2} = \frac{1}{a^2 + b^2\rho^2},$$

где снова положено $-h = -a^2$ и $-k = b^2$. Две постоянные a и b должны быть определены из уравнений (58) и (59), которые после подстановки значения, найденного для $f(\rho)$, имеют вид

$$\begin{aligned} n &= 4\pi \int_0^P \frac{\rho^2 d\rho}{a^2 + b^2\rho^2} = 4\pi \left(\frac{P}{b^2} - \frac{a}{b^3} \operatorname{arctg} \frac{bP}{a} \right), \\ L &= 4\pi \int_0^P \frac{\rho^4 d\rho}{a^2 + b^2\rho^2} = \frac{4\pi P^3}{3b^2} - \frac{a^2}{b^2} n. \end{aligned} \quad (60)$$

Из последнего уравнения следует, что

$$\frac{4\pi}{b^2} = \frac{3}{P^3} \left(L + \frac{a^2}{b^2} n \right).$$

Будучи подставленным в первое из уравнений (60), это значение дает

$$n = 3 \left(\frac{L}{P^2} + \frac{a^2}{b^2 P^2} n \right) \left(1 - \frac{a}{Pb} \operatorname{arctg} \frac{bP}{a} \right). \quad (60a)$$

Если b^2 имеет отрицательное значение, то мы будем писать $-b^2$ вместо b^2 и получим

$$\begin{aligned} f(\rho) &= \frac{1}{a^2 - b^2 \rho^2}, \quad n = 4\pi \left(-\frac{P}{b^2} + \frac{a}{2b^3} l \frac{a + bP}{a - bP} \right), \\ L &= -\frac{4\pi P^3}{3b^2} + \frac{a^2}{b^2} n, \\ n &= 3 \left(\frac{L}{P^2} - \frac{a^2 n}{b^2 P^2} \right) \left[1 - \frac{a}{2bP} l \left(\frac{a + bP}{a - bP} \right) \right]. \end{aligned} \quad (60b)$$

Из уравнений (60a) и (60b) прежде всего надо вычислить частное a/b , в ходе чего находят применение в точности такие же умозаключения, с помощью которых обсуждалось уравнение (56) и которые имеют целью определить, является ли величина bP/a (помимо которой в уравнение (60a) входит лишь бесконечно малая величина L/nP^2) бесконечно малой, конечной или бесконечно большой. Однако я не буду вдаваться в подробности этих рассуждений и замечу только, что здесь также не получается результата, который при бесконечном возрастании n и P стремится к определенному пределу, зависящему от средней живой силы. Я не буду также останавливаться более подробно на случаях, когда, кроме уравнения живой силы, заданы еще и другие уравнения для условий, поскольку это завело бы меня слишком далеко.

Для того чтобы дать некоторое представление о том, какой многообразный смысл может вкладываться в понятие наивероятнейшего распределения состояний молекул газа, я хочу предложить здесь еще одно возможное определение этого понятия. Предположим снова, что живая сила каждой молекулы способна принимать некоторую дискретную последовательность значений $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, \infty$.

Полная сумма живых сил всех молекул пусть будет $L = \lambda \epsilon$. Определим теперь живую силу каждой отдельной молекулы следующим образом. Пусть в урне имеется в точности столько же (n) одинаковых по своим свойствам шаров, сколько молекул. Каждой из молекул должен соответствовать какой-то определенный шар. Сделаем теперь λ извлечений из этой урны, причем после каждого извлечения будем класть вынутый шар обратно в урну. Тогда живая сила первой молекулы должна быть равной произведению величины ϵ на число, которое указывает, как часто вынимался из урны шар, соответствующий этой молекуле. Аналогичным образом должны быть определены живые силы всех остальных молекул. Таким способом мы получим некоторое распределение живых сил L между молекулами (некоторую комплексию). Теперь произведем еще раз λ извлечений из урны, в результате чего получим какую-то вторую комплексию, затем третью и т. д. до тех пор, пока не сделаем очень много

раз (J раз) по λ извлечений из урны, благодаря чему получим J комплексов. Наивероятнейшее состояние мы можем определить двояким образом. Во-первых, подсчитав, сколько раз во всех J комплексах некоторая молекула имеет живую силу, равную нулю; затем как часто она имеет живую силу, равную ϵ , 2ϵ и т. д., и договорившись о том, что отношения этих чисел для случая теплового равновесия должны давать отношения вероятностей того, что некоторая молекула обладает живой силой, равной 0, ϵ , 2ϵ и т. д. Во-вторых, построив распределение состояний, соответствующее каждой комплексии. Пусть какое-либо распределение состояний обладает тем свойством, что в него переходят $\mathfrak{F}$ комплексов; тогда мы будем называть частное $\mathfrak{F}/J$ вероятностью этого распределения состояний. На первый взгляд это определение вероятности распределения состояний выглядит весьма убедительным; тем не менее мы сразу же увидим, что оно не может найти себе применения, потому что согласно этому определению состоянию теплового равновесия соответствовало бы вовсе не то распределение состояний, вероятность которого является наибольшей. Гипотезы, с которыми мы сейчас имеем дело, легко записать с помощью формул.

Обсудим первый способ определения вероятности. Будем следить сначала за первой молекулой и предположим, что осуществлены первые λ извлечений; при этом вероятность того, что при первом извлечении будет вынут шар, соответствующий первой молекуле, равна $1/n$; вероятность же того, что будет вынут какой-то другой шар, будет равна $(n-1)/n$. Следовательно, вероятность того, что при первом, втором, третьем, ..., k -м извлечениях будет вынут шар, соответствующий первой молекуле, а при каждом последующем — какой-то другой, определяется выражением

$$\left(\frac{1}{n}\right)^k \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\lambda-k} = \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\lambda} \left(\frac{1}{n-1}\right)^k.$$

Такова же вероятность того, что шар, соответствующий первой молекуле, будет извлечен при первом, втором, третьем, ..., $(k-1)$ -м извлечениях, а после этого — еще и при $(k+1)$ -м и т. д. Следовательно, вероятность того, что при произвольных k извлечениях шар, соответствующий первой молекуле, вообще будет извлечен, а при остальных не будет, равна

$$\omega_k = \frac{\lambda!}{(\lambda-k)! k!} \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\lambda} \left(\frac{1}{n-1}\right)^k.$$

Но в точности такой же эта вероятность будет и для каждой из остальных молекул. Следовательно, тот факт, что какая-то из молекул обладает живой силой $k\epsilon$, представляет собой самый общий случай. Снова применяя для факториалов приближенную формулу, получим

$$\omega_k = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\lambda \frac{n-1}{n}\right)^{\lambda} \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{k}{\lambda}\right) k}} \left[\frac{\lambda-k}{(n-1)k}\right]^k (\lambda-k)^{-\lambda},$$

откуда вытекает, что вероятность бóльших живых сил оказывается настолько незначительной, что все выражение с возрастанием k , λ , $1/\varepsilon$ и n не приближается ни к какому однозначно определенному пределу.

Перейдем теперь ко второму возможному определению наивероятнейшего распределения состояний. Здесь мы должны обратить пристальное внимание на все J комплексий, которые мы построили путем J -кратного вынимания по λ шаров из нашей урны. Одна из различных возможных комплексий будет состоять в том, что шар, соответствующий первой молекуле, окажется вынутым при всех λ извлечениях. Эту комплекссию мы будем символически выражать через $m_1^\lambda m_2^0 m_3^0 \dots m_n^0$. Вторая комплекссия, для которой при $(\lambda-1)$ извлечении вынимается шар, соответствующий первой молекуле, а при некотором другом — шар, соответствующий второй молекуле, будет обозначаться через

$$m_1^{\lambda-1} m_2^1 m_3^0 \dots m_n^0.$$

Мы видим, что различные возможные комплекссии выражаются как отдельные члены полинома

$$(m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n)^\lambda. \quad (\text{A})$$

Членами его разложения по степеням слагаемых описываются абсолютно все возможные комплекссии, а именно, вероятность каждой комплекссии такого вида пропорциональна числу, которое указывает, сколько членов превращаются в член, соответствующий данной степени, если сначала образовать произведение

$$(m_1' + m_2' + \dots + m_n') (m_1'' + m_2'' + \dots + m_n'') \dots (m_1^{(\lambda)} + m_2^{(\lambda)} + \dots + m_n^{(\lambda)})$$

и лишь после этого в данном произведении опустить верхние индексы, т. е. пропорционально полиномиальному коэффициенту этого члена. Поэтому символ $m_1' m_2'' m_3''' \dots$ можно понимать так, что при первом извлечении вынимается шар, соответствующий первой молекуле, при втором — соответствующий третьей молекуле, при третьем — соответствующий седьмой молекуле, и т. д. В таком случае все возможные произведения величин m_1' , m_1'' , m_2' и т. д. представляют собой лишь равновероятные комплекссии. Мы хотим знать, как часто среди всех членов выражения (A), разложенного в степенной ряд, полное число которых равно n^λ , будет встречаться некоторое распределение состояний при условии, что каждый член мыслится взятым столько раз, сколько единиц содержит его коэффициент. Рассмотрим в качестве примера распределение состояний, при котором всей живой силой обладает какая-либо одна из молекул, а все остальные молекулы имеют живую силу, равную нулю. Этому распределению состояний, очевидно, соответствуют следующие члены степенного разложения (A):

$$m_1^\lambda m_2^0 m_3^0 \dots, \quad m_1^0 m_2^1 m_3^0 \dots, \quad m_1^0 m_2^0 m_3^\lambda \dots \text{ и т. д.,}$$

полное число которых равно λ . Аналогично распределению состояний, в котором ω_0 молекул имеют живую силу, равную нулю, ω_1 — живую силу,

равную ε , ω_2 — живую силу, равную 2ε и т. д., соответствует всего

$$\frac{\lambda!}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots \omega_\lambda!}$$

членов степенного разложения (А). Все эти члены имеют одинаковые полиномиальные коэффициенты, а именно

$$\frac{\lambda!}{(0!)^{\omega_0} (1!)^{\omega_1} (2!)^{\omega_2} \dots (\lambda!)^{\omega_\lambda}}.$$

Следовательно, согласно принятому определению полная вероятность этого распределения состояний будет

$$\frac{(\lambda!)^2}{n^\lambda} \frac{1}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots \omega_\lambda!} \frac{1}{(0!)^{\omega_0} (1!)^{\omega_1} (2!)^{\omega_2} \dots (\lambda!)^{\omega_\lambda}}.$$

Отыскание максимального значения этой величины приводит, однако, не к тому распределению состояний, которое соответствует тепловому равновесию.

V. СВЯЗЬ ЭНТРОПИИ С ВЕЛИЧИНОЙ, КОТОРУЮ Я НАЗВАЛ ВЕРОЯТНОСТЬЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При рассмотрении этой связи мы снова прежде всего займемся самым простейшим и самым ясным случаем, исследовав сначала одноатомный газ, на который не действуют никакие внешние силы. В этом случае будет справедлива формула (34) раздела II. Однако, чтобы придать этой формуле полную общность, следует также еще ввести координаты x, y, z , определяющие положение некоторой молекулы. Максимум обобщенного таким образом выражения (34) даст тогда также и распределение всего количества газа в содержащем его сосуде, а не только компонент скоростей молекул газа, которого было достаточно для случая, рассмотренного в разделе II, поскольку там предполагалось само собой разумеющимся, что сосуд равномерно заполнен газом.

Обобщенное таким образом выражение (34) для меры перестановочности можно легко найти из формулы (51), если в эту формулу подставить x, y, z, u, v, ω вместо $p_1, p_2, \dots, q_r$ и просто опустить выражения со штрихованными переменными. Тогда формула (51) будет выглядеть следующим образом:

$$\Omega = - \iiint \iiint \iiint f(x, y, z, u, v, \omega) \ln f(x, y, z, u, v, \omega) dx dy dz du dv d\omega, \quad (61)$$

где $f(x, y, z, u, v, \omega) dx dy dz du dv d\omega$ представляет собой число молекул газа, для которых шесть переменных x, y, z, u, v, ω лежат между границами x и $x+dx$, y и $y+dy$, z и $z+dz$ и т. д. ... ω и $\omega+d\omega$; интегрирование по компонентам скоростей должно распространяться от $-\infty$ до $+\infty$, а по координатам — по всему сосуду, в котором находится газ. Мы знаем, что, если газ раньше не был в тепловом равновесии и стремится к состоя-

нию теплового равновесия, эта величина обязательно должна возрасти. Вычислим теперь значение, которое имеет эта величина, когда газ достигает состояния теплового равновесия.

Пусть V представляет собой полный объем газа, T — среднюю живую силу одной молекулы газа, а N — полное число всех молекул газа, наконец, m — массу одной молекулы газа, так что для состояния теплового равновесия

$$f(x, y, z, u, v, w) = \frac{N}{V(4\pi T/3m)^{3/2}} \exp\left[-\frac{3m}{4T}(u^2 + v^2 + w^2)\right].$$

Подставляя это значение в уравнение (61), получим

$$\Omega = \frac{3N}{2} + Nl[V(4\pi T/3m)^{3/2}] - NlN. \quad (62)$$

Если понимать под dQ дифференциал количества теплоты, сообщенной газу, то

$$dQ = NdT + pdV \quad (63)$$

и

$$pV = \frac{2N}{3}T, \quad (64)$$

где p — давление, отнесенное к единице площади. Тогда энтропия газа будет равна

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{2}{3} Nl(VT^{2/3}) + C.$$

Поскольку N здесь можно рассматривать как некоторую чистую постоянную, то при надлежащем определении этой постоянной

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{2}{3} \Omega. \quad (65)$$

Отсюда следует, что для всякого так называемого обратимого изменения состояния (т. е. для такого, при котором газ в течение всего изменения состояния находится в тепловом равновесии или, по крайней мере, может с бесконечным приближением рассматриваться как находящийся в нем) приращение меры перестановочности Ω , умноженное на $2/3$, будет равным $\int \frac{dQ}{T}$, где интегрирование должно производиться по всему изменению состояния, т. е. равным приращению энтропии. Если газу действительно будет сообщено некоторое очень малое количество тепла dQ , то температура и объем также увеличатся на dT и dV . Тогда из уравнений (63) и (64) следует

$$dQ = NdT + \frac{2N}{3V} TdV,$$

в то время как из уравнения (62) находится

$$d\Omega = N \frac{dV}{V} + \frac{3N}{2} \frac{dT}{T}.$$

Известно, что если в некоторой системе тел имеют место исключительно внутренние обратимые изменения, то полная сумма энтропий всех этих тел остается постоянной. Если, напротив, процессы являются необратимыми, то энтропия всех тел обязательно должна возрасть, что, как известно, следует из того обстоятельства, что $\int \frac{dQ}{T}$, взятый по некоторому необратимому циклическому процессу, является отрицательным. Согласно уравнению (65), следовательно, должна также увеличиваться сумма мер перестановочности всех тел $\sum \Omega$, т. е. полная мера перестановочности всех тел. Таким образом, мера перестановочности представляет собой величину, которая (для состояния теплового равновесия) с точностью до некоторого постоянного множителя и постоянных слагаемых тождественна с энтропией, однако она имеет смысл также и для необратимых процессов, происходящих с телами, и постоянно возрастает в течение этих процессов.

Итак, сразу же можно сформулировать две теоремы: первая из них относится к системе тел, в которой осуществляются различные изменения состояний, причем по крайней мере некоторые из них являются необратимыми, т. е. где по крайней мере при некоторых из них система тел не находится постоянно в тепловом равновесии. Если эта система находится в тепловом равновесии до и после осуществления всех этих изменений состояния, то сумма энтропий всех тел, входящих в систему, до и после каждого из изменений состояния может быть вычислена сразу же; она каждый раз равна умноженной на $2/3$ мере перестановочности всех этих тел. Таким образом, первая теорема относится к случаям, когда полная энтропия после изменений состояния является всегда большей, чем до этих изменений; то же самое, естественно, справедливо и для меры перестановочности.

Вторая теорема относится к газу, который претерпевает некоторое изменение состояния без того, чтобы обязательно находиться в начале и конце этого изменения именно в тепловом равновесии. Тогда для начального и конечного состояний газа энтропию вычислить нельзя, но все еще всегда можно вычислить величину, которую мы называли мерой перестановочности; а именно, значение этой величины после изменения состояний снова с необходимостью должно быть больше, чем до него. Сразу же видно, что последнюю теорему без труда можно обобщить на систему многих газов, равно как и на случай, когда молекулы газа являются многоатомными и на них действуют внешние силы. Для системы многих газов меру перестановочности системы следует определить как сумму мер перестановочности отдельных газов, что же касается самой перестановочности, то перестановочность системы должна быть произведением перестановочностей ее составных частей. Предполагая возможность распространения последней теоремы на произвольные тела, мы увидим, что обе только что обсужденные теоремы оказываются лишь специальными случаями одной-единственной общей теоремы, которая звучит следующим образом.

Представим себе, что задана некоторая произвольная система тел, претерпевающая некоторое произвольное изменение состояния, причем не обязательно, чтобы начальное и конечное состояния были состояниями теплового равновесия; тогда мера перестановочности всех тел всегда будет постоянно возрастать в течение изменений состояний и, самое большое, может оставаться постоянной до тех пор, пока все тела в течение изменения состояния находятся бесконечно близко к тепловому равновесию (обратимые изменения состояния).

В качестве примера рассмотрим сосуд, разделенный пополам бесконечно тонкой перегородкой. Стенки сосуда также должны быть очень тонкими, чтобы можно было пренебречь теплотой, которую они содержат. Сосуд должен содержать очень большое количество газа. Одна половина сосуда должна быть заполнена идеальным газом, а другая первоначально должна быть абсолютно пустой. Мгновенным удалением перегородки (которое, однако, не должно требовать заметного совершения работы) сначала будет достигнуто то, что этот газ распространится по всему сосуду. Вычисляя меру перестановочности для этого газа, мы обнаружим, что она увеличивается в течение этого процесса, причем ни в одном из других тел не совершается никаких изменений. Пусть теперь газ сжимается до своего прежнего объема некоторым тяжелым поршнем. Чтобы иметь дело исключительно с газами, мы можем, если угодно, предположить, что этот поршень также представляет собой некоторый тяжелый газ, который окружен со всех сторон бесконечно тонкими твердыми стенками. С этим газом не происходит ничего, кроме того, что он перемещается в пространстве.

Поскольку мера перестановочности не зависит от абсолютного положения в пространстве, то при этом перемещении мера перестановочности газа, заключенного в поршне, не изменяется; мера перестановочности газа, который находится в сосуде, уменьшается до первоначального значения, так как именно этот газ претерпевает циклический процесс.

Однако, поскольку этот процесс был необратимым, то интеграл $\int \frac{dQ}{T}$ для этого процесса не равен разности начального и конечного значений энтропии, а меньше ее на нескомпенсированное превращение, имевшее место при расширении. Благодаря этому окружающему газу отдается теплота. Следовательно, этот окружающий газ увеличивает свою меру перестановочности, а именно, ровно настолько, насколько увеличилась мера перестановочности заключенного в сосуде газа во время первого процесса. Поэтому, поскольку упомянутый газ претерпевает некоторый циклический процесс, его энтропия уменьшается в течение второго процесса не на количество $\int \frac{dQ}{T}$, равное увеличению энтропии в течение первого процесса. Поскольку этот второй процесс был обратимым, то в течение его энтропия окружающего газа увеличивается ровно настолько, насколько уменьшается она у газа, заключенного в сосуде. Следовательно, результат является таким, каким он и должен быть: сумма мер перестановочности всех имеющихся видов газа увеличилась. Для газа, кото-

рый движется с некоторой постоянной скоростью в направлении оси x , будет

$$f(x, y, z, u, v, w) = V \frac{N}{V (4\pi T/3m)^3} e^{-\frac{3m}{4T} [(u-\alpha)^2 + v^2 + w^2]}. \quad (66)$$

Подставляя это значение в формулу (61), получим снова выражение (62). Поступательное движение всего газа, следовательно, несколько не увеличивает его меру перестановочности, и это остается справедливым для живой силы любого другого видимого движения всего газа (мольного движения), поскольку оно может быть представлено как комбинация поступательного перемещения отдельных элементов объема с деформацией и поворотом этих элементов, которые являются бесконечно малыми более высокого порядка и поэтому не имеют никакого значения. При этом, естественно, совершенно отказываются от учета изменения меры перестановочности, которое вызвано изменениями плотности и температуры, сопровождающими почти каждое мольное движение. Под температурой T газа, движущегося поступательно, понимается половина среднего значения величины $m[(u-\alpha)^2 + v^2 + w^2]$. Следовательно, если подобного рода изменения температуры и давления не имеют места (например, если газ свободно падает вместе с окружающим его сосудом), то видимое движение всего газа не оказывает никакого влияния на меру перестановочности; его полная живая сила благоприятствует увеличению вероятности распределения, лишь если оно превращается в теплоту; вследствие этого мольное движение может рассматриваться также и как теплота бесконечной температуры.

Перейдем теперь к одноатомному газу, на который действует сила тяжести. Мера перестановочности для него дается формулой (51), при этом, однако, вместо обобщенных координат снова вводятся x, y, z, u, v, w . В итоге формула (51) даст нам для Ω значение, которое совершенно идентично выражению (61). Для случая теплового равновесия имеем

$$f(x, y, z, u, v, w) = C \exp \left[-\frac{3}{2T} \left(gz + \frac{m\omega^2}{2} \right) \right], \quad (67)$$

где $\omega^2 = u^2 + v^2 + w^2$. Постоянная C определяется через плотность газа. Пусть, например, имеется призматический сосуд высоты h с горизонтальными плоскостями дна и крышки и площадью поверхности, равной q . Пусть, далее, N представляет собой полное число молекул газа в этом сосуде. Если обозначить через z высоту какой-либо молекулы газа над дном сосуда, то будем иметь

$$C = \frac{N}{(4\pi T/3m)^{3/2} q \int_0^h e^{-\frac{3gz}{2T}} dz} = \frac{N}{(4\pi T/3m)^{3/2} q \frac{2T}{3g} (1 - e^{-3gh/2T})}, \quad (68)$$

откуда получается

$$\Omega = \frac{3N}{2} + Nl(4\pi T/3m)^{3/2} + Nlq + Nl \frac{2T}{3g} (1 - e^{-3gh/2T}) + \\ + N \left(1 - \frac{3ghe^{-3gh/2T}}{2T(1 - e^{-3gh/2T})} \right) - NlN. \quad (69)$$

Из последней формулы непосредственно видно, что если тяжелый газ опустится немного ниже, не испытывая больше никаких внутренних изменений, то величина Ω несколько не изменит своего значения. (Само собой разумеется, что сила тяжести при этом предполагается постоянной, действующей вертикально вниз, и ее изменением по мере приближения к конечной средней точке можно пренебречь, что всегда разрешается делать при рассмотрении подобного рода задач теории теплоты.)

Теперь перейдем к самому общему случаю произвольного газа, на который действуют произвольные внешние силы, так что мы снова должны применить формулу (51). При этом, однако, формулы не будут слишком громоздкими, поскольку в сосуде имеется только один-единственный вид газа. После этого без труда можно найти меру перестановочности смеси газов, так как она просто равна сумме мер перестановочности, приходящихся на долю каждой из ее составных частей, когда в сосуде имелась бы только она одна. В итоге для случая теплового равновесия

$$f = Ne^{-h(\chi+L)} / \iint e^{-h(\chi+L)} do d\omega,$$

где χ — силовая функция, L — живая сила одной молекулы, N — число молекул в сосуде,

$$do = dp_1 dp_2 \dots dp_r, \quad d\omega = dq_1 dq_2 \dots dq_r.$$

Следовательно, будем иметь

$$\Omega = - \iint f l f do d\omega = - NlN + Nl \iint e^{-h(\chi+L)} do d\omega + hN\bar{\chi} + \frac{rN}{2}. \quad (70)$$

В предпоследнем члене $\bar{\chi}$ означает среднюю силовую функцию одной молекулы, т. е. величину

$$\frac{1}{N} \iint \chi f do d\omega = \iint \chi e^{-h(\chi+L)} do d\omega / \iint e^{-h(\chi+L)} do d\omega.$$

Последний член можно найти, если учесть, что

$$L = \iint L e^{-h(\chi+L)} do d\omega / \iint e^{-h(\chi+L)} do d\omega = r/2h$$

(см. по этому поводу и в связи с последующим уже цитировавшуюся книгу Уотсона, с. 36 и 37). Второй член правой части уравнения (70) может быть преобразован далее, если вместо $q_1, q_2, \dots, q_r$ ввести переменные $s_1, s_2, \dots, s_r$, которые обладают тем свойством, что выражение для L сводится к $s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_r^2$. Обозначая через Δ функциональный

определитель

$$\sum \pm \frac{\partial q_1}{\partial s_1} \frac{\partial q_2}{\partial s_2} \dots \frac{\partial q_r}{\partial s_r},$$

получим

$$\iint e^{-h(\chi+L)} d\omega d\omega = \left(\frac{\pi}{h}\right)^{r/2} \int \Delta e^{-h\chi} d\omega, \quad \bar{\chi} = \frac{\int \Delta \chi e^{-h\chi} d\omega}{\int \Delta e^{-h\chi} d\omega}$$

и, следовательно, будем иметь

$$\Omega = Nl \int \Delta e^{-h\chi} d\omega - \frac{Nr}{2} l h + h N \bar{\chi} + \frac{rN}{2} (1 + l\pi) - NlN. \quad (71)$$

Для того чтобы было можно сравнить это выражение с выражением (18) моей статьи «Аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты с помощью теорем о равновесии живой силы» или с выражением (95) моих «Дальнейших исследований», нужно заменить $p_1, p_2, \dots$ на $x_1, y_1, \dots, q_1, q_2, \dots$ на $u_1, v_1, \dots, s_1, s_2, \dots$ на $\sqrt{m}/2u_1, \sqrt{m}/2v_2, \dots, r$ — на $3r$, в результате чего Δ будет равным $(2/m)^{3r/2}$. Видно, что выражение (71) с точностью до некоторой аддитивной постоянной совпадает с умноженным на $3N/2$ выражением (18) моей работы, упоминавшейся сначала, причем множитель N возникает вследствие того, что выражение (18) вычислено только для одной молекулы. Выражение (95) «Дальнейших исследований», взятое с противоположным знаком, представляет собой Ω , а следовательно, также и энтропию. Однако взятое с противоположным знаком, оно на NlN больше, чем Ω . Первое происходит оттого, что в «Дальнейших исследованиях» я отыскивал величину, которая должна была уменьшаться, второе — оттого, что там я вместо f вводил величину f^* ; это, однако, является менее целесообразным. Из этого совпадения следует, что все то, что было сказано при рассмотрении одноатомного газа относительно связи энтропии с мерой перестановочности, остается справедливым и в этом гораздо более общем случае.

До сих пор теоремы могли доказываться абсолютно точно с помощью теории газов. Однако, если обобщать эти теоремы на капельно-жидкие и твердые тела, то с самого начала следует отказаться от абсолютно строгого доказательства, так как природа последних агрегатных состояний известна гораздо меньше и их теория все еще является почти совершенно не разработанной математически. Тем не менее я уже в ранних статьях привел основания, в силу которых вероятно, что также и для этих двух агрегатных состояний тепловое равновесие определяется тем, что выражение (51) будет максимальным и что это выражение идентично энтропии, если имеет место тепловое равновесие. Поэтому можно считать вероятным, что справедливость полученных мною теорем не ограничивается только газами, но что они выражают некоторый общий закон природы, применимый также к капельно-жидким и твердым телам, хотя точное математическое обсуждение всех этих случаев в настоящее время еще сталкивается с чрезвычайными трудностями.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ВТОРЫМ НАЧАЛОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ И ТЕОРИЕЙ ВЕРОЯТНОСТЕЙ В ТЕОРЕМАХ О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ *

(реферат предыдущей статьи)

В этой статье автор прежде всего решает следующую задачу: «из отношений между числами различных распределений состояний рассчитать их вероятности». В качестве исследуемого тела в первой части берется самое простое, а именно — газ, заключенный между твердыми, абсолютно упругими стенками, молекулы которого представляют собой жесткие, абсолютно упругие шары (или силовые центры, которые действуют друг на друга по некоторому произвольно выбранному закону, если их взаимное расстояние становится меньше некоторой произвольно заданной величины).

Далее в первой главе предполагается, что каждая молекула способна обладать определенным конечным числом скоростей, к примеру

$$0, 1/q, 2/q, \dots, p/q,$$

и что в результате столкновений различные молекулы могут получить только те скорости, которые находятся среди приведенных выше. Полагая p и q произвольными целыми числами, которые могут принимать и бесконечные значения, очевидно, можно отождествить эту задачу с действительно возникающими в теории. Задача еще более упрощается, если вместо скоростей ввести живые силы молекул с ограничением, аналогичным вышеупомянутому, что все возможные живые силы должны содержаться в следующей арифметической прогрессии: $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, p\epsilon$. Наибольшая живая сила $p\epsilon$ обозначается через P . Число молекул принимается равным n .

Г-н Больцман отыскивает все комбинации, возможные при распределении $p+1$ живых сил между n молекулами, и устанавливает, сколько этих комбинаций соответствует каждому из распределений состояний. Тогда последнее число позволяет определить вероятность соответствующего распределения состояний (кратко называемую вероятностью распределения). Для всех допустимых распределений выполняется условие, что полная сумма живых сил всегда одна и та же, т. е. приблизительно равна $\lambda\epsilon = L$. Каждое отдельное возможное распределение называется *комплексией*. Ставится вопрос о числе $\mathfrak{P}$ комплексий, в которых ω_0 молекул имеют живую силу, равную нулю, ω_1 молекул — живую силу ϵ и т. д., ω_p молекул — живую силу $p\epsilon$. Это число $\mathfrak{P}$ определяет вероятность одного из распределений состояний такого рода, так как число $\mathfrak{P}$,

* Fortschritte der Physik in Jahre 1877. В., 1882, S. 671—678. Пер. И. С. Алексеева.

разделенное на число всех возможных комплексий, дает вероятность этого распределения состояний. $\mathfrak{P}$ представляет собой не что иное, как число перестановок из элементов распределения состояний, в силу чего $\mathfrak{P}$ будет называться *перестановочностью* соответствующего распределения состояний. Если, например, имеется семь молекул, то $p=7$, далее, пусть $\lambda=7$, так что $L=7\epsilon$ и $P=7\epsilon$, тогда возможно 15 распределений состояний такого рода, что живые силы семи молекул имеют одно из восьми значений: 0, ϵ , 2ϵ , ..., до 7ϵ и что сумма всех живых сил равна 7ϵ . Одно из этих распределений такое, что шесть молекул имеют живую силу 0 и одна молекула имеет живую силу 7ϵ ; так как имеется семь молекул, то здесь получается семь вариантов, соответствующих одному и тому же распределению состояний. Число $\mathfrak{P}$ комплексий, приходящихся на долю последнего, таким образом, равно 7. Наибольшее число перестановок и, следовательно, комплексий возможно для такого состояния, при котором три молекулы имеют живую силу, равную 0, две молекулы — живую силу 1, одна молекула — живую силу 2 и одна молекула — живую силу 3. Для него $\mathfrak{P}=420$.

Смысл величины, названной «вероятностью распределения», можно пояснить следующим способом (который будет широко использоваться в дальнейшем). Пусть в урну положено бесконечно много листков; на каждом листке написано одно из чисел 0, 1 до 7, причем каждое число имеется на одинаково большом числе листков. Вероятность того, что будет вытянуто какое-либо из этих чисел, таким образом, одинакова для всех чисел. Теперь вынимается семь листков и этим определяется распределение состояний: *первая* молекула наделяется живой силой, которая равна ϵ , умноженному на число, записанное на листке, вынутом первым, аналогично для второй молекулы и т. д. Все семерки, полученные таким образом, для которых сумма живых сил не равна 7ϵ , выкидываются. Число оставшихся семерок все еще будет бесконечно большим. Семерки, для которых имеет место одно и то же распределение состояний (они различаются только способом распределения одних и тех же живых сил между молекулами), можно объединить в группы. Число семерок, находящихся в этих группах, ведет себя тогда как фигурирующее в вышеприведенном примере число перестановок $\mathfrak{P}$, потому что каждое число вынимается с одинаковой вероятностью.

Сумма перестановочностей обозначается J ; $\mathfrak{P}/J=W$ представляет собой вероятность распределения. Для наименее вероятного распределения состояний $\mathfrak{P}$ максимально.

Если теперь w_0 молекул могут иметь живую силу 0, w_1 молекул — живую силу ϵ и т. д., то должно быть

$$w_0 + w_1 + \dots + w_p = n, \quad (1)$$

$$w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \dots + pw_p = \lambda, \quad (2)$$

первое — потому, что полное число молекул равно n , второе — потому, что сумма всех живых сил должна быть равной $L=\lambda\epsilon$. Число возможных перестановок среди n молекул с одним и тем же распределением живых

сил поэтому равно

$$\wp = \frac{n!}{(\omega_0)! (\omega_1)! \dots}$$

Максимум достигается, когда знаменатель или его логарифм является минимальным; следовательно, можно написать, что минимальным является выражение

$$\lg \Gamma(\omega_0 + 1) + \lg \Gamma(\omega_1 + 1) + \dots \quad (3)$$

если допустить также и дробные значения $\omega_0, \omega_1 \dots$. Условие минимума получается, если к (3) добавить левые части (1) и (2) — первую умноженной на постоянную h , вторую — на постоянную k , а затем положить равными нулю частные производные по ω_0, ω_1 и т. д. Отсюда получается

$$\frac{\partial \lg \Gamma(\omega_1 + 1)}{\partial \omega_1} = \frac{\partial \lg \Gamma(\omega_0 + 1)}{\partial \omega_0} = \frac{\partial \lg \Gamma(\omega_2 + 1)}{\partial \omega_2} = \frac{\partial \lg \Gamma(\omega_1 + 1)}{\partial \omega_1} = \text{и т. д.}$$

Вместо этого решения устанавливается приближенная формула, которая справедлива, если ω_0 и т. д. являются очень большими числами. Из этой приближенной формулы получается

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\omega_3}{\omega_2} = \frac{\omega_4}{\omega_3} = \text{и т. д.},$$

так что

$$\omega_1 = \omega_0 x; \omega_2 = \omega_1 x^2 \text{ и т. д.}$$

Значение x получается из условий (1) и (2). Подставляя в них значения ω_1 и т. д., получаем после их деления уравнение

$$(pn - \lambda)x^{p+2} - (pn + n - \lambda)x^{p+1} + (n + \lambda)x - \lambda = 0. \quad (4)$$

Действительных корней (а имеют смысл только одни такие) это уравнение имеет только три. Два корня, равные единице, не имеют смысла, третий же имеет и для очень больших p равен

$$x = \lambda / (n + \lambda). \quad (5)$$

Полученные результаты применяются к численным примерам, на которых показывается применимость приближенных решений (4) и (5). Используемое приближение исходит из того, что вместо $(\omega)!$ подставляется величина

$$\sqrt{2\pi} (\omega/e)^\omega.$$

Для того чтобы полученные результаты можно было распространить на задачи теории теплоты, г-н Больцман прежде всего позволяет живым силам пробегать непрерывный ряд значений. Для этого предполагается, что в урне находится очень много листков, на которых записаны живые силы между 0 и ϵ , где ϵ очень мало. Столь же много листков с живыми силами между ϵ и 2ϵ и т. д. Как и ранее, из урны вынимается по листку для каждой из n молекул, и таким способом снова получают различные комплексы. В них ω_0 молекул имеют живую силу между 0 и ϵ , ω_1 молекул — живую силу между ϵ и 2ϵ и т. д. Тем самым живые силы эле-

ментов отдельных групп полагаются равными друг другу. Величины ω_0 , ω_1 и т. д. рассматриваются как малые величины порядка ϵ , и полагается

$$\omega_0 = \epsilon f(0); \quad \omega_1 = \epsilon f(\epsilon); \quad \omega_2 = \epsilon f(2\epsilon) \text{ и т. д.}$$

Условиями являются

$$n = \omega_0 + \omega_1 + \dots, \quad (6)$$

$$L = \epsilon \omega_1 + 2\epsilon \omega_2 + \dots \quad (7)$$

Снова, как и в предыдущей задаче, отыскивается вероятность одного определенного распределения состояний. Как и ранее, она равна

$$n! / \omega_0! \omega_1! \dots$$

Точно так же далее отыскивается наивероятнейшее распределение состояний, которое одновременно оказывается состоянием теплового равновесия. При этом должно быть минимальным $\omega_0! \omega_1! \dots$ или вместо этого выражения величина

$$M' = \epsilon \{f(0) \lg f(0) + f(\epsilon) \lg f(\epsilon) + f(2\epsilon) \lg f(2\epsilon) + \dots\},$$

которая, если написать dx вместо очень малых ϵ , переходит в

$$M' = \int_0^{\infty} f(x) \lg f(x) dx.$$

Уравнения (6) и (7) в этом случае можно представить как интегралы. M' будет минимальным при условиях (6) и (7), если $f(x) = Ce^{-hx}$.

Отсюда следует, что при тепловом равновесии вероятность того, что живая сила некоторой молекулы лежит между x и $x+dx$, равна $f(x)dx = Ce^{-hx}dx$; следовательно, далее, вероятность того, что скорость лежит между ω и $\omega+d\omega$, равна $C \exp\left(-h \frac{m\omega^2}{2}\right) m\omega d\omega$. Это значение верно

для упругих кругов, чтобы получить правильное распределение для упругих шаров, надо взять другой вид распределения листков в урне.

Вместо живых сил предполагаются определенными компоненты скорости u , v , w . Они записываются на листках. Число листков, для которых u лежит между 0 и ϵ , v — между 0 и ζ , w — между 0 и η , должно быть одинаковым; или вообще — одинаково число листков, для которых u , v , w лежат между границами u и $u+\epsilon$, v и $v+\zeta$, w и $w+\eta$. Далее поступают, как и раньше.

Для наивероятнейшего распределения состояний минимальным должно быть

$$\Omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) \lg f(u, v, w) du dv dw. \quad (8)$$

Эта величина называется мерой перестановочности.

При этом выполняются условия:
число молекул

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(u, v, w) du dv dw,$$

живая сила

$$L = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) du dv dw.$$

Это те же самые условия, из которых автор ранее вывел постоянные теплового равновесия, из чего был сделан вывод, что наивероятнейшее состояние и состояние теплового равновесия идентичны.

Автор подробно обосновывает, почему в урне должно иметь место именно выбранное распределение листков.

Полученные результаты распространяются, наконец, далее на случай, в котором молекулы предполагаются многоатомными и подверженными действию внешних сил. Утверждается, что эти молекулы больше не задаются с помощью их трех пространственных координат, а в общем случае — с помощью r однозначно определенных обобщенных координат $p_1, p_2, \dots, p_r$. Далее, в наличии могут иметься различные сорта молекул, что будет обозначаться верхними индексами p, p', p'' до p^r . Кроме того, вследствие сохранения энергии необходимо знать импульсы молекул, начиная с $q_1, q_2, \dots, q_r$ до $q_1^{(r)}, q_2^{(r)}, \dots, q_r^{(r)}$. Под этими импульсами понимаются величины $c_1 \frac{dl}{dp_1}$ и т. д., где l есть полная живая сила молекулы,

$\dot{p}_1$ — производная p_1 по времени, а c_1 — некоторая произвольная постоянная. Для $r+1$ сортов газа берутся $r+1$ урн, в которых находятся, как и раньше, листки с написанными p и q . Так же как и ранее, затем посредством жеребьевки листков отыскивается наивероятнейшее распределение состояний. В результате получается, что минимумом должно быть следующее значение:

$$\Omega = - \left[\int \int \dots f(p_1, p_2, \dots, q_r) \lg f(p_1, p_2, \dots, q_r) dp_1 dp_2 \dots dq_r + \right. \\ \left. + \int \int \dots f'(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) \lg f'(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) dp'_1 dp'_2 \dots dq'_r + \dots \right]. \quad (9)$$

Функции f определяются именно с помощью этого условия минимума. Это же условие минимума автор ранее вывел для теплового равновесия.

В дальнейшем в своей работе г-н Больцман определяет, опираясь на простейшие предпосылки, условие максимума произведений $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_r$, где ω_0 и т. д. имеют тот же смысл, что и ранее.

В пятой главе обсуждается взаимосвязь этого объяснения со вторым началом. Указывается, что между энтропией и мерой перестановочности (9) существует глубокая внутренняя связь, состоящая в том, что для обратимых состояний последняя величина прямо пропорциональна энтропии. Для доказательства этого в (9) в качестве обобщенных координат

p , и т. д. берутся три пространственные координаты x, y, z и компоненты скорости u, v, w . Тогда

$$\Omega = - \int \int \int \int \int \int f(x, y, z, u, v, w) \lg f(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw.$$

Из прежних исследований для f при тепловом равновесии получается

$$f(x, y, z, u, v, w) = \frac{N}{V (4\pi T/3m)^{3/2}} \exp \left[-\frac{3m}{4T} (u^2 + v^2 + w^2) \right],$$

где V — полный объем газа, T — средняя живая сила одной молекулы, N — число всех молекул, m — масса одной молекулы газа.

Если подставить это значение в Ω и сравнить со значением $dQ/T = dS$, то получается пропорциональность между dS и $d\Omega$. Это выполняется прежде всего для обратимых состояний, потому что только для них имеет место тепловое равновесие. Однако для необратимых процессов мера перестановочности, так же как и энтропия, должна возрасти.

Следует, наконец, еще упомянуть, что в начале своей работы г-н Больцман выдвигает возражения против высказываний г-на О. Е. Мейера по поводу проблемы наивероятнейшего распределения состояний, сделанных в книге последнего «Кинетическая теория газов», в которых г-н Больцман прежде всего исправляет постановку этой проблемы, а затем возражает против способа применения вариационного исчисления.

ДАЛЬНЕЙШИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ * [1]

I. О СВЯЗИ МЕЖДУ ВТОРЫМ НАЧАЛОМ И ТЕОРЕМАМИ О ВЕРОЯТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИВОЙ СИЛЫ

Второе начало механической теории теплоты первоначально было выведено Клаузиусом и Томсоном из экспериментальных оснований, между тем оно вытекает из одной известной аксиомы, которая, однако, является, собственно говоря, не чем иным, как лишь надежно установленным экспериментальным фактом. Отсюда же были выведены уравнения, которые должны выполняться, если эта аксиома вообще имеет место. Лишь позднее были сделаны попытки пойти обратным путем и вывести саму эту аксиому из общих принципов механики. Поскольку требуется вывести второе начало в его полной всеобщности, а не только теорему о том, что для замкнутых круговых процессов интеграл $\int \frac{dQ}{T}$ равен нулю (из нее не может быть далее сделан чисто аналитическим способом вывод о

* Wien. Ber., 1879, Bd. 78, S. 7—46. Пер. И. С. Алексеева и М. Д. Стельмах.

незамкнутых круговых процессах), то оно, как я, надеюсь, доказал, может быть выведено только с помощью предпосылок теории вероятностей. Поэтому уже в статье «О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии» я счел необходимым поставить проблему нахождения вероятности некоторого определенного состояния тела и подробно обсудил отношение теории вероятностей ко второму началу. При этом понятие «состояние тела» должно пониматься в самом широком смысле этого слова. Под ним должна пониматься совокупность значений всех тех переменных, посредством которых определяются положение, величина скорости и направление скорости каждого атома тела. Здесь мне хотелось бы получить еще несколько новых теорем, находящихся в связи с этой проблемой.

К теме моей названной статьи, которая, мне кажется, во многих отношениях заслуживает внимания, имеет определенное отношение следующая проблема. Если очень большое тело, состоящее из весьма большого числа атомов, например очень большая масса газа, находится в состоянии теплового равновесия, то не исключено, что некоторая малая часть его имеет несколько большую или несколько меньшую живую силу, чем та, которой в среднем обладает большая часть тела. Необходимо найти вероятность того, что если берется среднее значение живой силы атомов указанной малой части, то это среднее значение на некоторую заданную величину больше или меньше средней живой силы, которую имеют атомы всего тела, или, еще более общо, необходимо найти вероятность того, что состояние этой малой части тела вообще отличается от среднего состояния всего тела на некоторую заданную величину.

Так как искомые соотношения достаточно выяснены только для одноатомного газа, то я здесь ограничусь только его рассмотрением. Расчеты будут наипростейшими, если мы будем рассматривать не реальный физический газ, а некоторую систему, состоящую из бесконечно большого количества упругих кругов, движущихся в одной плоскости, или, что приводит к тому же самому результату, систему упругих круговых цилиндров с параллельными осями, движущихся в пространстве. В дальнейшем мы будем обозначать эти круги, а также и круговые цилиндры термином «молекула», так как они вполне играют роль физических молекул газа. Этот случай, конечно, не соответствует какому-либо физически реализуемому процессу, но те факторы, от которых он главным образом здесь зависит, в данном случае имеют совершенно аналогичный вид, как и при рассмотрении реального газа, а поскольку в этом случае выполнение расчетов весьма упрощается, то мне кажется уместным предпослать его рассмотрению реальных газов.

Для такого рода молекул, движущихся в одной плоскости, вероятность того, что обе компоненты скорости u и v находятся между границами u и $u+du$, v и $v+dv$, согласно максвелловскому закону распределения дается формулой

$$\frac{k}{\pi} e^{-k(u^2+v^2)} du dv; \quad (1)$$

вероятность же того, что скорость данной молекулы лежит между c и $c+dc$, а угол, образуемый ее направлением с какой-нибудь фиксированной прямой, лежит между φ и $\varphi+d\varphi$, равна, следовательно,

$$\frac{k}{\pi} e^{-kc^2} cdc d\varphi; \quad (2)$$

в общей массе газа все направления скорости, во всяком случае, равновероятны. Рассмотрим также меньшее количество газа, которое мы выделим из большой массы газа без учета направления скорости, задавшись вопросом о вероятностях различных величин скорости. Тогда мы можем проинтегрировать от нуля до 2π и если введем еще вместо скорости живую силу, то получим вероятность того, что живая сила лежит между x и $x+dx$, а именно:

$$he^{-hx} dx. \quad (3)$$

Пусть теперь малое выделенное количество газа состоит из n молекул, при этом n — любое конечное число, которое может быть и весьма большим. Мы предположим только, что оно очень мало по сравнению со всем количеством N вообще имеющихся молекул. Чтобы можно было двигаться далее, мы должны сразу же снова ввести понятие, которым я также пользовался в уже цитированной статье. А именно, мы предположим следующее: пусть каждая молекула может иметь только конечный ряд значений живых сил $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, p\epsilon$. Тогда вероятность того, что одна из молекул имеет живую силу $a\epsilon$, получается подстановкой в формулу (3) $a\epsilon$ вместо x и ϵ вместо dx . Эта вероятность, следовательно, равна

$$he^{-ha\epsilon} \epsilon. \quad (4)$$

Теперь зададимся вопросом, как велика вероятность того, что из n молекул, выделенных нами, первые w_0 имеют живую силу, равную нулю, следующие w_1 — живую силу, равную ϵ , следующие w_2 молекул — живую силу 2ϵ , ... и, наконец, последние w_p молекул — живую силу $p\epsilon$. Эта вероятность, очевидно, равна произведению вероятностей того, что одна молекула имеет живую силу, равную нулю, одна молекула — живую силу ϵ , и т. д., тогда первая вероятность возводится в степень w_0 , вторая — в степень w_1 и т. д., и, следовательно, она равна

$$(h\epsilon)^n \exp[-h(w_1 + 2w_2 + \dots + pw_p)].$$

Однако вероятность того, что из n молекул не только первые, но и вообще любые w_0 молекул обладают живой силой, равной нулю, а также любые другие w_1 — живой силой ϵ и т. д., равна

$$S = (h\epsilon)^n \exp[-h\epsilon(w_1 + 2w_2 + \dots + pw_p)] \frac{n!}{w_0! w_1! w_2! \dots}. \quad (5)$$

Прежде всего рассмотрим внимательно все те случаи, в которых сумма живых сил всех n молекул составляет величину, приблизительно равную $\lambda\epsilon = L$, и отыщем относительные вероятности различных распределений состояний среди n молекул, при которых полная живая сила всех

молекул равна L . Показатель степени e в формуле (5) превращается тогда в $-hL$. Относительные вероятности различных распределений состояний, которые имеют все эти общие свойства, измеряются, следовательно, отношениями чисел $\frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \dots}$. Они, однако, являются в точности выражениями, найденными в первом разделе моей уже цитированной статьи. Следовательно, если мы определим вероятности различных распределений состояний между молекулами, число которых равно n и полная живая сила равна L , так, как это было сделано в том же самом разделе, то мы получим для вероятностей различных распределений состояний в точности те же выражения, которое мы получили согласно только что примененному методу, для относительной вероятности всех распределений состояний, которые удовлетворяют еще дополнительному условию, что полная живая сила молекул имела значение L . То, что справедливость этой теоремы не ограничивается только кругами, движущимися в плоскости, получается из нижеследующего и может быть, впрочем, легко понято. Не нуждается в дальнейших пояснениях также и то, что эта относительная вероятность принимает наибольшее значение, если распределение состояний n молекул следует максвелловскому закону.

Теперь будем иметь дело только лишь с относительной вероятностью того, что полная живая сила L всех наших n молекул имеет то или иное значение. Вероятность того, что наши n молекул обладают живой силой $\lambda e = L$ при любом, впрочем, распределении живой силы между ними, равна сумме всех выражений, которые содержатся в выражении (5), когда в нем величинам $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p$ придают все возможные значения, которые удовлетворяют двум условиям:

$$\omega_0 + \omega_1 + \dots + \omega_p = n, \quad \omega_1 + 2\omega_2 + \dots + p\omega_p = \lambda. \quad (6)$$

Обозначим эту сумму через

$$(he)^n e^{-h\lambda e} \sum \frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots} \quad (7)$$

она имеет значение ¹

$$(he)^n e^{-h\lambda e} \left(\frac{\lambda + n - 1}{\lambda} \right), \quad (8)$$

причем последний сомножитель представляет собой биномиальный коэффициент. В своей многократно цитированной статье я уже доказал, что если, во-первых, n очень велико и, во-вторых, средняя живая сила $\lambda e/n$ одной молекулы очень велика по сравнению с интервалом e между двумя соседними возможными живыми силами, то тогда этот биномиальный коэффициент превращается в

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda^{n-1} e^{n-1}}{(n-1)^{n-1/2}}.$$

¹ Это значение справедливо, лишь если p равно или больше λ ; условие это не было учтено в моей предыдущей статье. Для $p > \lambda$ и до $p = \infty$ вследствие последнего уравнения (6) должно быть во всяком случае $\omega_{\lambda+1} = \omega_{\lambda+2} = \dots = 0$. Для нашего случая всегда необходимо так перейти к пределу, чтобы предполагалось $p \geq \lambda$ или даже $p = \infty$.

Тогда выражение (8) переходит в

$$(h\varepsilon)^n e^{-h\lambda\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda^{n-1} e^{\lambda-1}}{(n-1)^{n-1/2}}. \quad (9)$$

Для того чтобы ответить на вопрос, какая живая сила $\lambda\varepsilon$ для n молекул является наименее вероятнейшей, мы должны найти то значение λ , для которого выражение (9) или (так как все остальные величины являются постоянными) выражение $e^{-h\lambda\varepsilon} \lambda^{n-1}$ имеет максимум. Мы найдем его в виде $\lambda = (n-1)/h\varepsilon$, откуда следует, так как единицей по сравнению с n можно пренебречь, что $\lambda\varepsilon = n/h$, тогда, как это и должно быть, $1/h$ представляет собой среднюю живую силу всех N молекул, и, очевидно, наименее вероятнейшим является то, что n молекул обладают той же самой живой силой, что и N . Если проинтегрировать выражение (9) по всем возможным значениям λ , то обязательно, следовательно, должна получиться единица. Проведем эту операцию для контроля наших выводов. Тогда мы должны снова написать x вместо $\lambda\varepsilon$ и dx вместо ε , в результате чего выражение (9) переходит в

$$h^n dx e^{-hx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{x^{n-1} e^{x-1}}{(n-1)^{n-1/2}}. \quad (10)$$

Следовательно, это выражение дает вероятность того, что общая живая сила n молекул, совершенно произвольно выделенных из всего числа N , лежит между границами x и $x+dx$. Если мы проинтегрируем его от нуля до бесконечности и заменим в значении интеграла

$$\int_0^\infty e^{-hx} x^{n-1} dx = \frac{(n-1)!}{h^n}$$

факториал $(n-1)!$ снова на приближенную формулу $\sqrt{2\pi} (n-1)^{n-1/2} e^{-n+1}$, то в самом деле получим единицу.

Пока мы все еще находимся в рамках нашей предварительной проблемы; однако, чтобы выполнить вычисления для различных направлений скорости, введем снова компоненты скорости u и v . Пусть u может принимать только следующие значения: $0, \xi, 2\xi, \dots, p\xi$, v — только значения $0, \eta, 2\eta, \dots, q\eta$. Вероятность того, что u и v одной молекулы обладают значениями $a\xi, b\eta$ согласно формуле (1), дается выражением

$$\frac{k}{\pi} e^{-k(a^2\xi^2 + b^2\eta^2)},$$

следовательно, вероятность того, что для наших n молекул, выделенных из всего их количества N , w_{00} молекул обладает компонентами скорости $u=0, v=0$, w_{10} — компонентами $u=\xi, v=0$ и т. д., равна

$$\left(\frac{k\xi\eta}{\pi}\right)^n e^{-kL} \frac{n!}{w_{00}! w_{10}! \dots}, \quad (11)$$

причем

$$L = w_{10}\xi^2 + w_{01}\eta^2 + w_{20}2^2\xi^2 + w_{11}(\xi^2 + \eta^2) + \dots$$

представляет собой полную живую силу n молекул.

Если в формулу (5) снова ввести дифференциалы, то вместо ε следует подставить dx , а под $\omega(x)$ понимать количество тех наших n молекул, живая сила которых лежит между x и $x+dx$. Тогда распределение живой силы между n молекулами задается формой функции ω . Предположим, что условия, при которых находятся N молекул, и число n абсолютно неизменны. Тогда относительная вероятность двух форм функции ω получается из отношения значений, которые принимает выражение (7), когда в него подставляют сначала одну, а затем другую функцию ω . Однако если для факториалов снова применить приближенные формулы и опустить постоянный сомножитель, то это выражение превращается в следующее:

$$\exp\left(-h \int_0^{\infty} x \omega dx\right) \exp\left(-\int_0^{\infty} \omega l \omega dx\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^{\infty} l \omega dx\right). \quad (12)$$

Аналогично из выражения (11) получаем следующее:

$$\exp\left(-k \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2) \omega(u, v) du dv\right) \times \\ \times \exp\left(-\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega l \omega du dv\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} l \omega du dv\right). \quad (13)$$

Теперь больше не представляет никаких затруднений перейти и к обычным молекулам газа, которые движутся в пространстве трех измерений. Мы предположим следующее: пусть нам дано первоначально N молекул, для которых справедливо максвелловское распределение состояний и из которых выделено совершенно случайным образом n молекул. Тогда вместо формул (1) — (4) просто появятся следующие:

$$\sqrt{\frac{k^3}{\pi^3}} \exp[-k(u^2 + v^2 + \omega^2)] du dv d\omega, \quad (1^*)$$

$$\sqrt{\frac{k^3}{\pi^3}} e^{-k c^2} c^2 dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (2^*)$$

$$2 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \sqrt{x} e^{-hx} dx, \quad (3^*)$$

$$2 \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \sqrt{a\varepsilon} e^{-ha\varepsilon} \varepsilon. \quad (4^*)$$

Чтобы избежать математических трудностей, предположим, что каждая молекула в состоянии принимать не ряд значений живой силы $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon$, как раньше, а следующие: $\varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon$ (за исключением нуля). Так как ε бесконечно мало, то это никак не ограничивает общность

рассуждений. Тогда вместо формулы (5) появляется следующая:

$$S = \left(2\varepsilon \sqrt{\frac{e h^3}{\pi}} \right)^n 1^{\frac{w_1}{2}} 2^{\frac{w_2}{2}} 3^{\frac{w_3}{2}} \dots p^{\frac{w_p}{2}} \exp [-h\varepsilon (w_1 + 2w_2 + \dots)] \frac{n!}{w_1! w_2! \dots}. \quad (5^*)$$

Не является невероятным, что также и сумма

$$\sum 1^{w_1/2} 2^{w_2/2} \dots p^{w_p/2} \frac{n!}{w_1! w_2! \dots w_p!},$$

в которой величины $w_1, w_2, \dots, w_p$ могут принимать все целые положительные значения, включая нуль, удовлетворяющие обоим уравнениям

$$w_1 + 2w_2 + \dots + pw_p = \lambda, \quad w_1 + w_2 + \dots + w_p = n,$$

может быть вычислена способом, подобным тому, как была вычислена аналогичная сумма для кругов, движущихся на плоскости. Но так как это все-таки мне до сих пор не удалось, то уже в эту формулу мы должны ввести дифференциалы, после чего получаем следующий результат. При постоянных k и n относительная вероятность, что число молекул, живая сила которых лежит между x и $x+dx$, задаваемое посредством функции $f(x)dx$, пропорциональна выражению

$$\exp \left(\frac{1}{2} \int_0^\infty f(x) l x dx \right) \exp \left(- \frac{1}{2} \int_0^\infty l f(x) dx \right) \times \\ \times \exp \left(- \int_0^\infty f(x) l f(x) dx \right) \exp \left(- h \int_0^\infty x f(x) dx \right).$$

Побудительным толчком к рассмотрению других относящихся сюда проблем стала для меня книга г-на Оскара Эмиля Мейера «Кинетическая теория газов» (с. 262). По крайней мере, вид уравнений, развитых г-ном Мейером в этом месте, во многом совпадает с получающимся при рассмотрении проблем, к которым я сейчас хотел бы перейти. Я ограничусь здесь только распределением живой силы между молекулами, а также не буду обсуждать тот случай, когда молекулы движутся в пространстве двух измерений, однако в остальном буду иметь дело с проблемой в ее наибольшей общности.

Пусть опять имеется очень много одноатомных молекул, распределение живой силы между которыми совершенно произвольно; Nf_0 молекул должно обладать живой силой, равной нулю, Nf_1 молекул — живой силой ε , Nf_2 — живой силой 2ε , ..., Nf_p — живой силой $p\varepsilon$. Другие живые силы невозможны. Допустимость этой абстракции достаточно обсуждалась ранее. Из этих N молекул выделим совершенно произвольно n молекул. Спрашивается, какова вероятность того, что из n выделенных молекул какое-либо их количество, например w_0 , обладает живой силой, равной нулю, а следующие w_1 — живой силой ε и т. д. Величина f_0 равна вероятности того, что одна молекула, произвольно выбранная из N мо-

лекул, обладает живой силой, равной нулю; аналогичное значение имеют все прочие обозначенные через f величины.

Следовательно, вероятность того, что из n выбранных молекул первые w_0 обладают живой силой, равной нулю, следующие w_1 — живой силой ε и т. д., равна

$$f_0^{w_0} f_1^{w_1} f_2^{w_2} \dots f_p^{w_p}.$$

Вероятность того, что любые w_0 молекул обладают живой силой, равной нулю, а любые w_1 — живой силой ε и т. д., равна

$$\Omega = f_0^{w_0} f_1^{w_1} \dots f_p^{w_p} \frac{n!}{w_0! w_1! \dots} \quad (14)$$

Теперь возникает вопрос, какое распределение скоростей между n молекулами является наивероятнейшим. Этот вопрос требует, следовательно, чтобы выражение (14) имело максимум при дополнительном условии

$$w_0 + w_1 + \dots + w_p = n. \quad (15)$$

Если применить к сомножителям приближенную формулу, которую я уже использовал в моей многократно цитированной статье, и опустить постоянную, которая на максимум величины (14) не влияет, то прежде всего найдем

$$l\Omega = w_0 l f_0 + w_1 l f_1 + \dots + w_p l f_p - w_0 l w_0 - w_1 l w_1 - \dots - w_p l w_p. \quad (16)$$

Если прибавить к этому выражению левую часть уравнения (15), умноженную на постоянный множитель r , то можно положить частные производные образованной таким образом суммы по каждой из переменных w_0, w_1, w_2 и т. д. равными нулю, вследствие чего для любого значения k получается

$$l f_k - l w_k + r = 0.$$

Если далее исключить r , то из этого следует

$$l f_0 - l w_0 = l f_1 - l w_1 = l f_2 - l w_2 = \dots$$

или

$$w_0/f_0 = w_1/f_1 = w_2/f_2 = \dots$$

Так как общее значение этих частных, очевидно, равно n/N , то, следовательно,

$$w_0 = f_0 \frac{n}{N}, \quad w_1 = f_1 \frac{n}{N}, \quad w_2 = f_2 \frac{n}{N} \dots$$

т. е. наивероятнейшим среди n выделенных молекул является то же самое распределение живой силы, какое имеет место среди N молекул. Результат этот был предвиден. Проблема будет более интересной, если добавить еще условие, что средняя живая сила n молекул вообще должна быть отличной от живой силы N молекул. Теперь, следовательно, мы из N молекул совершенно произвольно многократно выберем n молекул, причем выбранные молекулы после каждого выбора мы будем возвращать обратно. Эти n выбранных молекул мы называли комплексней и предположили, что, хотя n все еще весьма велико, частное n/N очень

мало. Если сумма живых сил всех молекул комплексии равна $\lambda \epsilon$, то данную комплексию мы оставляем; все прочие комплексии отбрасываются. Таким образом, должны быть оставлены только те M комплексий, для которых m должно быть таким, что ω_0 молекул обладают живой силой, равной нулю, ω_1 — живой силой ϵ и т. д. Тогда мы можем сказать: m/M есть вероятность того, что в одной из прочих оставленных комплексий ω_0 молекул обладают живой силой, равной нулю, ω_1 — живой силой ϵ и т. д. Мы можем спросить также: какое распределение живой силы $\lambda \epsilon$, если принимать во внимание одни только оставленные комплексии, имеет наибольшую вероятность? Тогда последняя проблема превращается в отыскание максимума выражения (14) или (16), при этом, однако, к дополнительному условию (15) добавляется еще другое:

$$\omega_1 + 2\omega_2 + \dots + p\omega_p = \lambda. \quad (17)$$

Если мы будем действовать таким же способом, как и ранее, и обозначим постоянные, на которые будут умножены левые части уравнений (15) и (17), через r и s , то получится

$$lf_k - l\omega_k + r + ks = 0,$$

откуда после исключения обеих постоянных r и s следует

$$l \frac{f_k}{\omega_k} - l \frac{f_{k-1}}{\omega_{k-1}} = l \frac{f_1}{\omega_1} - l \frac{f_0}{\omega_0}.$$

Если для краткости обозначить величины из ряда $\omega_0/f_0, \omega_1/f_1, \omega_2/f_2, \dots$ через $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$, то последнее уравнение перейдет в

$$\omega_k = \omega_{k-1} \frac{\omega_1}{\omega_0}.$$

Если же еще обозначить через x отношения

$$\omega_1/\omega_0 = \omega_1 f_0 / \omega_0 f_1,$$

то получим

$$\omega_k = x^k \omega_0,$$

благодаря чему все остальные ω оказываются выраженными через две неизвестные, а именно, через ω_0 и x . Обе эти последние неизвестные должны, естественно, быть определены из двух уравнений (15) и (17), которые после подстановки найденных нами значений дают

$$\omega_0 (f_0 + f_1 x + \dots + f_p x^p) = n, \quad \omega_0 (f_1 x + 2f_2 x^2 + \dots + pf_p x^p) = \lambda.$$

Если исключить из обоих уравнений ω_0 , то получим следующее определяющее уравнение:

$$(pn - \lambda) f_p x^p + (pn - n - \lambda) f_{p-1} x^{p-1} + \dots + (2n - \lambda) f_2 x^2 + (n - \lambda) f_1 x - f_0 = 0. \quad (18)$$

Полином этого уравнения при $x=0$ отрицателен, при $x=+\infty$ положителен и согласно теореме Дескарта может обладать не более чем одним

действительным положительным корнем, который дает, следовательно, единственное возможное решение задачи.

Итак, из выведенных уравнений легко получаются следующие теоремы.

Во-первых, если средняя живая сила n молекул имеет то же самое значение, что и у N молекул, то и распределение их живых сил будет таким же, как у N молекул.

Во-вторых, если средняя живая сила n молекул имеет некоторое заданное значение, которое отличается от средней живой силы N молекул, то вероятность того, что одна из n молекул обладает какой-либо живой силой ke (т. е. величина w_k/n), отличается от вероятности того, что какая-либо одна из N молекул обладает такой же живой силой, т. е. от f_k , только лишь экспоненциальным множителем вида ae^{hke} , который содержится в показателе степени соответствующую живую силу, умноженную на постоянную h . Следовательно,

$$w_k = \frac{an}{N} f_k e^{hke}; \quad (19)$$

при этом, само собой разумеется, что постоянная h положительна, когда средняя живая сила n молекул больше, чем у N , и, наоборот, отрицательна, если она меньше. Сразу же становится понятно, что задача, которую я изложил в первом разделе моей уже цитированной ранее статьи, представляет собой лишь специальный случай этой более общей проблемы, который осуществляется, если положить $f_0 = f_1 = f_2$ и т. д.; а также то, что из вышеннеложенного можно получить решение задачи, которую я изложил в следующих словах: «Пусть среди очень большого количества (N) молекул газа существует какое-нибудь распределение скоростей $F(u, v, w)$. Мы выберем из них совершенно случайным образом n молекул, причем n меньше, чем N , однако все еще очень велико. При каком выборе $F(u, v, w)$ является наивероятнейшим то, что среди n молекул будет то же самое распределение скоростей, которое существует среди N молекул?»

На этот вопрос согласно только что развитым соображениям можно ответить следующим образом. Если относительно средней живой силы n молекул либо не ставится никаких условий, либо ставится условие, что она должна быть равна средней живой силе N молекул, то этим свойством обладает произвольная функция. Если же, напротив, поставлено условие, что средняя живая сила n молекул должна иметь какое-то другое заданное значение, то, само собой разумеется, обе вероятности не могут быть заданы в точности одной и той же функцией. Тогда эта задача может быть понята также следующим образом: вероятность того, что живая сила какой-то одной из N молекул лежит между x и $x+dx$, следует задать такой функцией, которая кроме x содержит также еще параметр h , т. е., например, функцией

$$f(xh) dx / \int_0^\infty f(xh) dx.$$

Изменением этого параметра можно достигнуть, чтобы средняя живая сила N молекул имела любое заданное значение. Например, если h принимает значение h_1 , то n молекул должны иметь среднюю живую силу l_1 , значению же h_2 параметра должно соответствовать значение l_2 живой силы. Пусть теперь вероятность того, что живая сила одной из N молекул лежит между границами x и $x+dx$, равна

$$f(xh_1) dx / \int_0^{\infty} f(xh_1) dx,$$

из этих N молекул n должны выбираться совершенно случайно, за исключением лишь условия, что их средняя живая сила равна l_2 .

Тогда наибольшая вероятность того, что число тех молекул, для которых живая сила лежит между границами x и $x+dx$, будет выражаться посредством

$$f(xh_2) dx / \int_0^{\infty} f(xh_2) dx.$$

Согласно ранее доказанному (по формуле (19)) это последнее число равно

$$af(xh_1) e^{bx} dx / \int_0^{\infty} f(xh_1) dx.$$

Следовательно, должно быть

$$f(xh_2) dx / \int_0^{\infty} f(xh_2) dx = af(xh_1) e^{bx} dx / \int_0^{\infty} f(xh_1) dx, \quad (20)$$

а именно, для любых значений x , h_1 и h_2 . При этом a и b относительно x постоянны, но могут содержать в себе h_1 и h_2 . Это справедливо и для A , если через A обозначить выражение

$$a \int_0^{\infty} f(xh_2) dx / \int_0^{\infty} f(xh_1) dx.$$

Прологарифмировав уравнение (20), получим выражение

$$lA + bx + lf(xh_1) = lf(xh_2),$$

частная производная которого по x дает

$$b + \frac{\partial lf(xh_1)}{\partial x} = \partial lf(xh_2) / \partial x.$$

Если продифференцировать его еще раз по h_2 , то получится

$$\partial^2 lf(xh_2) / \partial x \partial h_2 = \partial b / \partial h_2,$$

откуда следует

$$lf(xh_2) = xH_1 + H^1 + l\xi,$$

причем ξ является функцией только x , H_1 и H^1 (эти последние являются функциями только h_2 и, следовательно, постоянны относительно x). Если вместо $f(xh_2)$ снова записать просто $f(x)$ и обозначить величину H , постоянную относительно x , снова просто через h , то из этого следует выражение $f(x) = \varphi(x)e^{hx}$, которое является единственно возможной формой функции f , удовлетворяющей требуемым условиям, а именно, непосредственно очевидно, что им удовлетворяет каждая функция данного вида, какой бы ни была функция $\varphi(x)$.

II. О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ В ТЯЖЕЛЫХ ГАЗАХ

Недавно в статье «О состоянии теплового равновесия системы тел с учетом силы тяжести. IV» (Wien. Ber., Bd. 76) Лошмидт высказал сомнения относительно результатов, найденных мной в связи с этой темой, так что мне кажется необходимым еще раз воспроизвести по крайней мере некоторые из них. На с. 6 отдельного оттиска этой статьи Лошмидт замечает, что я, рассмотрев только единственную из сконструированных им атомных систем, забыл, однако, сослаться на ряд других принадлежащих ему конструкций, которые были бы подходящими для опровержения моей общей теоремы.

Я намеренно не ссылался на эти конструкции, потому что, как мне кажется, Лошмидт также представил лишь призрак доказательства того, что с учетом его дополнительных конструкций должно иметь место неравенство средней живой силы на различных высотах. Такое доказательство было представлено только для первой упомянутой мной конструкции, в то время как для остальных без дальнейшего обоснования было замечено только, что легко видеть, что средняя живая сила не может быть одной и той же также и в этих системах. На основании же того, почему я полагаю, что из неравенства живых сил в различных слоях первой системы нельзя сделать вывод о таком же неравенстве их в различных слоях прочих систем, я уже сказал в моей прежней статье о построении и интегрировании уравнений, которые определяют молекулярное движение в газах (с. 18 отдельного оттиска статьи Лошмидта).

Вернемся прежде всего к первой конструкции. Произвольно много (бесконечно большое или некоторое конечное число) абсолютно упругих шариков очень малого диаметра, обладающих одинаковыми свойствами, движутся вертикально вверх и вниз между двумя горизонтальными, абсолютно упругими стенками (потолком и полом). Кроме действия упругих сил, они подвергаются еще воздействию тяготения. Так как при упругих соударениях они просто обмениваются скоростями и предполагаем, что диаметр шариков весьма мал, то при каждом соударении нижние соударяющиеся молекулы после соударения двигаются дальше точно таким же образом, как двигались бы верхние, если бы у них не происходило соударений с другими молекулами. Следовательно, дело обстоит в точности так, как будто молекулы совершенно беспрепятственно проходят одна сквозь другую, поскольку то, что при этом обе молекулы меняются ролями, для нашего рассмотрения совершенно не существенно.

Предположим, что каждая отдельная молекула в начальный момент времени имеет скорость, по меньшей мере, такую же большую, как скорость, которую получила бы молекула, если бы она свободно падала без начальной скорости от потолка до той точки, в которой она находится в настоящее время. Тогда непосредственно очевидно, что средняя живая сила молекулы внизу будет больше, чем вверху, и к тому же она остается таковой все время, так как при отражении от пола и потолка далее не происходит ничего, кроме обращения направления скорости молекул. То, что отсюда еще нельзя вывести, что также и для тяжелых газов средняя живая сила молекул внизу больше, чем вверху, можно усмотреть уже из следующих соображений. В системе шаров, которую мы только что сконструировали, число молекул, в среднем находящихся на некотором определенном вертикальном отрезке (например, внутри отрезка длиной в один миллиметр), в некотором отношении аналогично плотности газа. Это число внизу будет меньше, чем вверху, потому что мы можем представить дело так, как будто шары беспрепятственно проходят один сквозь другой, т. е. как будто каждый шар, не обращая внимания на другие шары, движется вверх и вниз между полом и потолком. Если, например, расстояние между полом и потолком, которое будем отсчитывать в направлении от потолка до пола, составляет 1000 мм, то каждая молекула будет проходить первые 100 мм очень медленно, вторые несколько быстрее, третьи еще быстрее и т. д.; отсюда следует, что в первых 100 мм находится в среднем больше всего молекул, в лежащих непосредственно ниже 100 мм — меньше, на еще большей глубине — еще меньше и что, следовательно, плотность шаров в направлении к полу уменьшается. Однако отсюда вовсе не следует, что плотность в тяжелых газах уменьшается книзу. Результаты, которые гораздо ближе соответствуют соотношениям, существующим в реальных газах, мы получили в предположении, что в каждой точке между потолком и полом существовали также и такие молекулы, которые обладали меньшей скоростью, чем та, которую они имели бы вследствие свободного падения от потолка до этого места, если бы это свободное падение началось с нулевой начальной скоростью. Такие шары будут взлетать не до самого потолка, а поворачиваться с какого-нибудь места между потолком и полом. Мы будем коротко называть эти шары шарами, энергия которых лежит ниже критической точки. Так как они задерживаются в более глубоких слоях, то это будет способствовать тому, что плотность там может быть больше, чем в более высоких слоях. Однако, так как их живая сила очень мала, они также будут уменьшать среднюю живую силу нижележащих слоев и из-за своего количества могут способствовать тому, что средняя живая сила в нижележащих слоях окажется такой же или даже меньшей, чем в вышележащих слоях.

В истинности этого утверждения очень легко убедиться на одном численном примере. Из бесконечного многообразия случаев, которые здесь могут иметь место, мы выберем в целях максимальной ясности один пример. Пусть расстояние между потолком и полом равно $8g$ и всего имеется N шаров равной массы; $N/3$ из них должны обладать тем свойством,

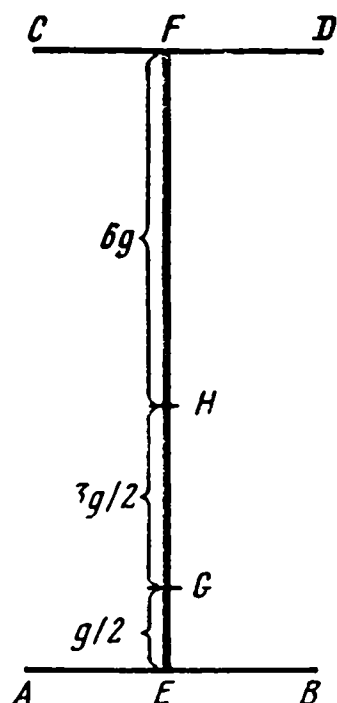


Рис. 1

что если они двигаются независимо от остальных, то они получают нулевую скорость точно на потолке. Их энергия, следовательно, лежит еще не ниже критической точки; мы будем называть их шарами с наибольшей энергией. Другие $N/3$ шаров (шары с меньшей энергией) обладают таким свойством, что они поворачивают уже на расстоянии $6g$ от потолка; последние же $N/3$ шаров (шары с наименьшей энергией) поворачивают уже на расстоянии $7\frac{1}{2}g$ от потолка; g при этом пусть будет ускорением силы тяжести, m — масса одного шара. Пусть на рис. 1 CD и AB будут изображать потолок и пол; EF будет прямая, вдоль которой двигаются центры шаров. Пусть EG равно $g/2$, GH равно $3g/2$, HF равно $6g$. Мы найдем среднюю живую силу шаров на отрезке FH , далее сделаем то же самое для отрезка GH и, наконец, и для отрезка

EG . Только $N/3$ шаров с наибольшей энергией вообще будут попадать в отрезок FH . Чтобы вычислить живую силу, которую они имеют на этом отрезке, мы проведем следующее рассмотрение. Некоторое тяжелое тело начало свободно падать без начальной скорости. Мы хотим рассмотреть его в течение того промежутка времени, который начался в момент, когда оно прошло путь s_1 и закончился в момент, когда оно прошло путь s_2 . Средняя живая сила в течение этого промежутка времени, очевидно, задается следующей формулой:

$$L = \int \frac{mv^2}{2} dt / \int dt,$$

или, так как

$$mv^2/2 = mgs, \quad t = \sqrt{2s/g}, \quad dt = ds \sqrt{1/2gs},$$

имеем

$$L = \frac{mg}{3} \frac{s_2^{3/2} - s_1^{3/2}}{\sqrt{s_2} - \sqrt{s_1}}.$$

Чтобы эта формула была применима для шаров, которые прошли отрезок FH , следует положить $s_1 = 0$, $s_2 = 6g$, после чего получим

$$L^{FH} = \frac{mg^3}{6} \cdot 12.$$

Найдем теперь среднюю живую силу шаров, которые находятся на отрезке GH . На этом отрезке будут находиться шары как с большей, так и с меньшей энергией, но не шары с минимальной энергией. Теперь прежде всего спрашивается, сколько молекул с большей и сколько с меньшей энергией находятся в среднем на отрезке GH ? Первым шарам, чтобы упасть с потолка на пол, требуется время $t_1 = \sqrt{2EF/g} = 4$ с. Время, в

течение которого они находятся внутри отрезка GH на пути от потолка до пола, равно

$$t_2 = \sqrt{2FG/g} - \sqrt{2FH/g} = \sqrt{15} - \sqrt{12}.$$

Легко видеть, что число шаров n_1 с большей энергией, которые находятся в среднем внутри отрезка GH , относится к общему числу $N/3$ шаров с большей энергией, которые вообще существуют, как t_2 к t_1 , откуда следует

$$n_1 = \frac{N_3}{3} \frac{\sqrt{15} - \sqrt{12}}{4}.$$

Для шаров с меньшей энергией время t_1 , которое им необходимо, чтобы упасть от H до E , равно 2 с; время же t_2 , необходимое им, чтобы упасть от H до G , равно $\sqrt{3}$ с. Следовательно, количество шаров, которые в среднем находятся внутри отрезка GH , равно

$$n_2 = \frac{N}{3} \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Среднюю живую силу, которую n_1 молекул имеют на отрезке GH , можно найти, если в формуле положить $s_1 = 6g$, $s_2 = \frac{15}{2}g$; следовательно, она равна

$$L_1^{GH} = \frac{mg^2}{6} \frac{15\sqrt{15} - 12\sqrt{12}}{\sqrt{15} - \sqrt{12}}.$$

Из этой же формулы, положив $s_1 = 0$, $s_2 = 3g/1$, найдем выражение для средней живой силы, которой обладают n_2 шаров на отрезке GH :

$$L_2^{GH} = \frac{mg^2}{6} \cdot 3.$$

Следовательно, полная средняя живая сила всех вообще шаров, находящихся в среднем на отрезке GH , равна

$$L^{GH} = \frac{n_1 L_1^{GH} + n_2 L_2^{GH}}{n_1 + n_2} = \frac{mg^2}{6} \cdot \frac{15\sqrt{15} - 12\sqrt{12} + 6\sqrt{3}}{\sqrt{15} - \sqrt{12} + 2\sqrt{3}} = \frac{mg^2}{6} \cdot 6,95 \dots$$

Следовательно, средняя живая сила молекул, находящихся на отрезке GH , в самом деле меньше, чем у шаров, которые находятся на отрезке FH .

Осталось еще найти среднюю живую силу тех молекул, которые задерживаются в среднем на отрезке GE . Для того чтобы пройти это расстояние один раз, шарам с более высокой энергией требуется время ($4 - \sqrt{15}$) с, в то время как с потолка на пол они падают за 4 с. Из них, следовательно, на отрезке EG в среднем находятся

$$n_1 = \frac{N}{3} \frac{4 - \sqrt{15}}{4}$$

шаров. Число шаров с меньшей энергией, которые находятся на этом отрезке, равно

$$n_2 = \frac{N}{3} \frac{2 - \sqrt{3}}{2},$$

а число шаров с наименьшей энергией, находящихся на этом же отрезке равно всему числу этих шаров, т. е. равно $n_3 = N/3$.

Для того чтобы найти средние живые силы L_1^{EG} , L_2^{EG} , L_3^{EG} этих трех видов шаров на этом отрезке, нужно положить в формуле $s_1 = 15g/2$, $s_2 = 8g$ и соответственно $s_1 = 3g/2$, $s_2 = 2g$, $s_1 = 0$, $s_2 = g/2$, что дает

$$L_1^{EG} = \frac{mg^2}{6} \frac{64 - 15\sqrt{15}}{4 - \sqrt{15}}, \quad L_2^{EG} = \frac{mg^2}{6} \frac{8 - 3\sqrt{3}}{2 - 3\sqrt{3}}, \quad L_3^{EG} = \frac{mg^2}{6}.$$

Следовательно, полная средняя живая сила всех шаров, находящихся в среднем на отрезке EG , равна

$$L^{EG} = \frac{n_1 L_1^{EG} + n_2 L_2^{EG} + n_3 L_3^{EG}}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{mg^2}{6} \frac{64 - 15\sqrt{15} + 16 - 6\sqrt{3} + 4}{4 - \sqrt{15} + 4 - 2\sqrt{3} + 4} = \frac{mg^2}{6} \cdot 3,327.$$

Средняя живая сила шаров, только что находившихся в самых нижних частях, следовательно, снова много меньше, чем в средних частях. Конечно, убывание средней живой силы сверху вниз вовсе не является непрерывным, однако же закон распределения шаров также не непрерывен. Если бы мы предположили, что в начальный момент времени в наличии имелись не только система шаров трех различных энергий, но шары всех возможных энергий, то можно было бы легко сконструировать также систему движущихся вертикально друг над другом тяжелых упругих шаров, в которой средняя живая сила во всех слоях была бы постоянной или уменьшалась сверху вниз по некоторому произвольному закону. Однако я полагаю, что читателя утомило бы, если бы я привел также численный пример для этого, и удовлетворяюсь лишь тем замечанием, что случай, где средняя живая сила одна и та же на всех высотах, в точности совпадает со случаем, когда плотность увеличивается сверху вниз так же, как и в тяжелых газах.

Поэтому результат этого рассмотрения можно резюмировать следующим образом: коль скоро среди движущихся вертикально друг над другом тяжелых упругих шаров ни один не имеет энергии, которая лежит ниже критической точки, то хотя средняя живая сила около пола и больше, чем в вышележащих слоях, но зато и плотность вблизи пола меньше, чем вверху. Этот случай всегда будет иметь место, если в начальный момент времени энергия ни одного из шаров не лежит ниже критической точки и если система шаров не находится во взаимодействии через потолок и плоскость пола ни с какими другими системами, потому что и тогда с течением времени энергия ни одного из шаров не может опуститься ниже критической точки. Если же, напротив, система шаров находится во взаимодействии также и с другими системами², как это

² Если бы эти другие системы находились только вблизи потолка, тогда рас-

имеет место для остальных конструкций Лошмидта, в забвении которых он меня обвинил, то из того обстоятельства, что в начальный момент времени энергия ни одного из шаров не лежит ниже критической точки, еще нельзя сделать вывод, что также и с течением времени средняя живая сила внизу останется больше, чем сверху. Наоборот, обмен живой силой с другими системами с необходимостью будет способствовать тому, что время от времени энергия большего числа шаров будет падать ниже критической точки. Благодаря этому соотношения в системе вертикально движущихся вверх и вниз шаров совершенно изменятся; это будет, например, способствовать единственно тому, что плотность внизу будет больше, чем наверху, и я не вижу, что Лошмидт где-нибудь представил бы доказательство того, что это не могло бы способствовать тому, чтобы средняя живая сила сверху и внизу была одной и той же. То же самое справедливо также и тогда, когда между полом и потолком находится только один-единственный тяжелый упругий шар. Коль скоро он взаимодействует с другими находящимися ниже пола системами, то иногда будет обладать такой малой живой силой, что вовсе не достигнет потолка и его средняя живая сила будет одинаково велика сверху и внизу. Таким образом, я не вижу, почему Лошмидт полагает, что из своих последующих конструкций он имеет право сделать выводы, что в тяжелом газе средняя живая сила молекул во всех слоях не может быть одной и той же. Я думаю, что, не применяя моего общего принципа, едва ли вообще возможно определить распределение живой силы в такого рода вертикальных рядах шаров, если они находятся во взаимодействии также еще с другими системами. Это, однако, было бы необходимым, если бы пример этот хотели использовать как контрдовод против всеобщей применимости моего принципа. В случае применения же моего принципа, естественно, тотчас получилось бы, что равновесие живой силы может иметь место, когда средняя живая сила в вертикальных рядах упругих шаров во всех местах одна и та же, однако в соответствующие вычисления я тоже не буду здесь углубляться.

В первом разделе моей статьи о выводе и интегрировании уравнений, определяющих молекулярное движение в газах, я представил доказательство, что распределение состояний, найденное там, является одним из возможных, т. е. что, установившись однажды, оно стабильно сохраняется; затем я только пытался доказать, что оно является и единственно возможным. Первое доказательство я разделил на две части. Сначала я доказал, что данный закон распределения не нарушается действием тяготения, затем что его не нарушает также и соударение молекул. Лошмидт же принял эту вторую часть за чисто мысленный вывод, в чем, правда, виновата была стилистика соответствующих частей моей статьи,

пределение живой силы зависело бы снова от начального состояния; если бы в начальный момент времени не имелось шаров, энергия которых лежит ниже критической точки, то это было бы справедливо для всех моментов времени, однако влияние их на взаимодействие между шарами и другими системами было бы совершенно исключено, поскольку эти шары и без того никогда не смогут попасть наверх к другим системам.

и возражал против того, что было бы возможно с таким же правом сделать вывод о том, что при исключении силы тяготения распределение состояний тоже не нарушилось бы. Мой образ мыслей можно было бы лучше стилистически выразить следующим образом. Во-первых, если отсутствуют внешние силы и соударения и среди молекул газа в начальный момент времени действует максвелловское распределение состояний, то оно сохраняется и с течением времени. Так как максвелловское распределение состояний не нарушается соударениями, то оно сохраняется также и в газе, на который не действуют внешние силы, но в котором имеют место соударения молекул. Во-вторых, если имеется сила тяготения, но нет соударений и в начальный момент времени среди газовых молекул действовало распределение состояний, о котором здесь шла речь, то оно и в этом случае также сохраняется таким же самым. Но так как его не нарушают и соударения, то оно сохраняется также и в тяжелом газе, в котором эти соударения также имеют место.

Я не думал, что должен был подробно доказывать в своей цитировавшейся статье, что упомянутое здесь распределение состояний нарушается вследствие соударений так же мало, как максвелловское, так как, с одной стороны, это доказательство может быть проведено совершенно аналогично тому, как его проводил Максвелл, и, с другой стороны, так как оно с непосредственной необходимостью получалось из теорем моих предыдущих статей. Наиболее ясно это выступает тогда, когда эти теоремы понимают в той же самой форме, в которой их применил Уотсон в своей книге «*A treatise on the kinetic theory of gases*»³ на с. 12, 27 и т. д., где, впрочем, Уотсон добавил кое-что новое.

Предположим, что мы имеем в некотором пространстве очень много молекул, обладающих одинаковыми свойствами; абсолютное положение всех составных частей какой-либо одной молекулы пусть определяется l обобщенными координатами $p_1, p_2, \dots, p_l$; относящиеся к ним импульсы пусть будут $q_1, q_2, \dots, q_l$ (производные живой силы молекулы по переменным $dp_1/dt, dp_2/dt, \dots, dp_l/dt$, умноженные на абсолютные, впрочем, совершенно произвольные постоянные). Прежде всего предположим, что силы, действующие на молекулу, все время являются функциями только $p_1, p_2, \dots, p_l$, вследствие чего как внутренние силы молекулы, так и, возможно, имеющиеся внешние силы не суммируются с силами, действующими во время соударения. Если эти силы заданы как функции $p_1, p_2, \dots, p_l$, то могут быть составлены уравнения для некоторой молекулы. Уравнения

$$X_1(p_1 p_2 \dots q_l) = c_1, X_2(p_1 p_2 \dots q_l) = c_2 \dots$$

пусть представляют собой уравнения, возникшие вследствие исключения времени из интегралов этих уравнений движения, т. е. функции $X_1, X_2, \dots$ во время всего движения некоторой молекулы под влиянием внешних сил должны иметь для этой молекулы неизменное значение до тех пор, пока эта молекула не соударяется с другими. Для тяжелых одноатомных

³ Watson H. W. A treatise on the kinetic theory of gases L. Clar. Press, 1876.

молекул газа надо было бы положить x, y, z вместо $p_1, p_2, \dots, p_l, u, v, w$ — вместо $q_1, q_2, \dots, q_l$. Выражения $u, v, (\omega^2/2) - qz, xv - yu, u\omega - gx$ при этом соответствовали бы функциям X_1, X_2 и т. д. Распределение состояний между молекулами в начальный момент времени определено, если известно число

$$F(p_1 p_2 \dots q_l) dp_1 dp_2 \dots dq_l \quad (1)$$

тех молекул, для которых переменные

$$p_1, p_2, \dots, q_l \quad (A)$$

в момент времени $t=0$ лежат между границами

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ и } p_2 + dp_2 \dots q_l \text{ и } q_l + dq_l. \quad (B)$$

Мы предположим, что F содержит переменные $p_1, p_2, \dots, q_l$, лишь постольку они входят в $X_1, X_2, \dots$, следовательно, получим

$$F(p_1 p_2 \dots q_l) = F[X_1 X_2 \dots].$$

Пусть теперь пройдет некоторое произвольное время t . Те и только те молекулы, для которых переменные (A) в начальный момент времени лежали между границами (B), могут по истечении времени t обладать такими свойствами, что для них переменные (A) лежат между границами

$$P_1 \text{ и } P_1 + dP_1, \quad P_2 \text{ и } P_2 + dP_2 \dots P_l \text{ и } P_l + dP_l. \quad (C)$$

Тогда вследствие сначала доказанного мной и затем обобщенного Максвеллом закона

$$dp_1 dp_2 \dots dq_l = dP_1 dP_2 \dots dQ_l \quad (2)$$

число молекул, для которых по истечении времени t переменные (A) лежат между границами (C), равно, следовательно, числу молекул, для которых переменные (A) в начальный момент времени лежат между границами (B), и, таким образом, равно

$$F(p_1, p_2, \dots, q_l) dp_1 dp_2 \dots dq_l. \quad (3)$$

Чтобы доказать, что распределение состояний за время t не изменилось, нам необходимо доказать только, что в начальный момент времени число молекул, для которых переменные (A) лежат между границами (C), было в точности таким же, потому что t , а также значения обобщенных координат совершенно не подлежат ограничению; формулы справедливы для всех возможных значений этих величин. Однако согласно формуле (1) последнее число равно

$$F(P_1 P_2 \dots Q_l) dP_1 dP_2 \dots dQ_l. \quad (4)$$

Так как функция F содержит переменные (A) лишь постольку, постольку они входят в интегралы $X_1, X_2, \dots$, а эти последние являются постоянными, то, следовательно, для каждого X вытекает, что

$$X(p_1 p_2 \dots q_l) = X(P_1 P_2 \dots Q_l),$$

поэтому также для функции F

$$F(p_1 p_2 \dots q_i) = F(P_1 P_2 \dots Q_i).$$

Если принять во внимание еще уравнение (2), то в действительности оказывается, что выражения (3) и (4) имеют в точности совпадающие значения. Следовательно, в момент времени $t=0$ для в точности такого же количества молекул, как в момент времени t , переменные (A) лежат между границами (C), и так как всеобщность границ (C) совершенно ничем не ограничена, то отсюда следует, что распределение состояний в момент времени t вообще является таким же, как в момент времени $t=0$. Таким образом, распределение состояний, которое мы предположили, не нарушается ни внешними, ни внутренними силами молекул. Таким образом, имеется бесконечно много распределений состояний, которые все обладают свойством не нарушаться вследствие обеих указанных причин. Сразу же становится очевидным, что тяжелый газ, состоящий из одноатомных молекул, представляет собой только специальный случай этого.

Пусть $f dx dy dz du dv dw$ будет число молекул, координаты и компоненты скоростей которых лежат между границами x и $x+dx$, y и $y+dy$, z и $z+dz$, u и $u+du$, v и $v+dv$, w и $w+dw$, тогда распределение состояний не нарушается силой тяжести, если f является функцией только X , вместо которых в нашем специальном случае появляются шесть переменных в выражениях u , v , $\frac{w^2}{2} - gz$, $xv - yu$, $uw - gx$. Поэтому если положить

$$f = A \exp \left(-hgz - h \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} \right),$$

то мы получим распределение состояний, не нарушаемое силой тяжести. Ранее приведенные соображения, которые, правда, только что были подтверждены пока лишь одной, но зато твердо установленной теоремой, а именно, теоремой, согласно которой полученное мною распределение состояний в тяжелом газе не нарушается тяготением, были нужны для того, чтобы получить теоремы такой общности, какая нам необходима для решения нашей собственной задачи, а именно, для доказательства того, что теорема о том, что это распределение состояний не нарушается также и вследствие соударений, не нуждается в разъяснении посредством силлогизма сомнительного значения, но часто она является необходимым следствием теорем, уже установленных мною ранее.

Теоремы, в которых мы теперь нуждаемся, г-н Уотсон в предложении VII цитированной выше книги упростил до такой степени аналитическим искусственным приемом, что их можно получить, почти не проводя никаких алгебраических вычислений, а именно, предполагая, что функция, характеризующая начало соударения, содержит исключаемую переменную в качестве слагаемого. Это предположение, конечно, вовсе не ограничивает общности рассуждений; в его допустимости не может быть сомнений. Тем не менее в этой связи я охотнее буду следовать способу вычислений, примененному мной ранее, отчасти потому, что при использовании метода Уотсона специальные случаи подвергаются доволь-

но искусственным преобразованиям, отчасти потому, что для доказательства, что возможная многозначность функции Φ не нарушает результат, были бы необходимы утомительные дополнительные рассуждения. Зато во всем остальном мне хочется присоединиться к способу изложения Уотсона, и в особенности снова использовать обобщенные координаты, так как их применение делает все вычисления гораздо более простыми и наглядными.

Чтобы сразу же достичь большей общности, мы, следуя Уотсону, предположим, что в нашем сосуде содержатся два сорта многоатомных газовых молекул: сорта M и N . Обобщенные координаты молекулы сорта M должны быть такими же, как и раньше. Координатами же молекул сорта N пусть будут $r_1, r_2, \dots, r_n$, а соответствующие импульсы $s_1, s_2, \dots, s_n$.

Пусть в нашем сосуде содержится

$$\dot{f}_1(p_1, p_2, \dots, q_1) dp_1 dp_2 \dots dq_1$$

молекул сорта M , находящихся в состоянии (B) (так я буду более кратко выражаться, вместо того чтобы говорить: молекулы, для которых переменные (A) лежат между границами (B)). Молекул же сорта N в нашем сосуде должно содержаться

$$\dot{f}_n(r_1, r_2, \dots, s_n) dr_1 dr_2 \dots ds_n,$$

для которых переменные

$$r_1, r_2, \dots, r_n, s_1, s_2, \dots, s_n \quad (D)$$

лежат между границами

$$r_1 \text{ и } r_1 + dr_1, \quad r_2 \text{ и } r_2 + dr_2, \dots, s_n \text{ и } s_n + ds_n \quad (E)$$

и, следовательно, которые, как мы будем говорить короче, находятся в состоянии (E). Момент начала соударения молекулы сорта M с молекулой сорта N характеризуется тем, что некоторая функция координат обеих молекул

$$\vartheta(p_1, p_2, \dots, p_l, r_1, r_2, \dots, r_n)$$

равна некоей постоянной a . Перед ударом, например, эта функция имеет некоторое меньшее значение, т. е. пока $\vartheta < a$, взаимодействие этих двух молекул не должно иметь места, взаимодействие между обеими молекулами должно начаться лишь в тот момент времени, когда ϑ становится равным a . Оно должно продолжаться до тех пор, пока $\vartheta > a$, и закончиться снова лишь в тот момент времени, когда ϑ только что стало равным a . В отношении сил, действующих во время соударения этих двух молекул, мы предполагаем только, что для них справедлив принцип сохранения живой силы. Поэтому теперь речь идет о том, чтобы определить, сколько пар молекул, в которых одна относится к сорту M , а другая относится к сорту N , так соударяются в нашем сосуде в единицу времени, что при этом переменные

$$p_2, p_3, \dots, q_l \quad (F)$$

лежат между границами

$$p_2 \text{ и } p_2 + dp_2, \quad p_3 \text{ и } p_3 + dp_3, \dots, q_l \text{ и } q_l + dq_l, \quad (G)$$

переменные же (D) в момент соударения лежат между границами (E). переменная p_1 при этом однозначно либо многозначно определяется уравнением $\vartheta = a$.

Прежде всего непосредственно очевидно, что число пар молекул, среди которых одни относятся к сорту M и имеют состояние (B), в то время как другие относятся к сорту N и имеют состояние (E), равно

$$f_1(p_1, p_2, \dots, q_1) dp_1 dp_2 \dots dq_1 f_n(r_1, r_2, \dots, s_n) dr_1 dr_2 \dots ds_n. \quad (5)$$

Это выражение, разумеется, вообще говоря, не содержит значительного числа единиц, а скорее представляет собой исчезающе малую правильную дробь. Поскольку случаи такого рода в теории газов не являются редкими, то я все-таки не считаю излишним здесь еще раз указать, как следует в этом случае понимать тот факт, что число молекулярных пар выражается правильной дробью.

Рассмотрим движение всех находящихся в нашем сосуде молекул газа в течение очень длительного промежутка времени T и выберем из общего времени T все те моменты, в которых одновременно некоторая молекула сорта (M) находилась в состоянии (B), а некоторая молекула сорта (N) находилась в состоянии (E); сумму всех этих моментов времени, в которой, между прочим, моменты, когда μ молекул сорта M находятся в состоянии (B) и одновременно ν молекул сорта N находятся в состоянии (E), должны быть сосчитаны $\mu\nu$ раз, мы обозначим через τ . Тогда выражение (5) оказывается имеющим такой же смысл, как отношение τ/T . Преобразуем теперь в выражении (5) dp_1 , в результате чего получим

$$f_1(p_1, p_2, \dots, q_1) f_n(r_1, r_2, \dots, s_n) \left(1 / \frac{\partial \vartheta}{\partial p_1}\right) d\vartheta dp_2 dp_3 \dots ds_n,$$

что представляет собой число находящихся в нашем сосуде молекулярных пар, в которых одна молекула относится к сорту M , а другая к сорту N , для которых переменные (D) и (F) лежат между границами (E) и (G), кроме того, ϑ между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, чем и определено p_1 .

Если $d\vartheta/dt$ — полная производная ϑ по времени, причем все содержащиеся в ϑ переменные рассматриваются как функции времени, то очевидно, что

$$\Omega = f_1(p_1, p_2, \dots, q_1) f_n(r_1, r_2, \dots, s_n) \left(1 / \frac{\partial \vartheta}{\partial p_1}\right) \frac{d\vartheta}{dt} dp_2 dp_3 \dots ds_n \quad (6)$$

представляет собой число молекулярных пар, для которых в течение единицы времени ϑ превышает некоторое произвольное значение и одновременно переменные (D) и (F) лежат между границами (E) и (G). Следовательно, если положить в последнем выражении ϑ равным a , или, другими словами, представить себе, что переменным приданы такие значения, для которых функция ϑ будет равна a , то получится число соударений, которые происходят в единицу времени между одной из молекул сорта M и одной из молекул сорта N таким образом, что в момент начала соударения переменные (D) и (F) лежат между границами (E) и (G).

Мы будем обозначать их как соударения вида H . Продолжительность каждого из этих соударений может быть бесконечно малой или конечной и будет обозначаться через Δ ; она может быть и другой для соударения, в момент начала которого переменные лежат между другими границами. Границы, между которыми лежат переменные (D) и (F) для нашего соударения вида H в момент его окончания, следовательно, в момент, когда ϑ снова становится равным a , будут обозначаться через

$$P_2 \text{ и } P_2 + dP_2, \quad P_3 \text{ и } P_3 + dP_3, \dots, S_n \text{ и } S_n + dS_n. \quad (K)$$

Значение, которое принимает p_1 в момент конца соударения, мы будем обозначать через P_1 .

К чему же в конце концов привели наши соударения вида H ? Благодаря им Ω молекул сорта (M) и такое же количество молекул сорта (N) перешли из состояния, в котором переменные лежали между границами (E) и (G), в состояние, когда они лежат между границами (K). Доказательство того, что наше распределение состояний не нарушается вследствие этих соударений, будет получено, если нам удастся доказать, что в единицу времени соударяется в точности такое же количество пар молекул так, что, наоборот, в моменты начала соударений переменные лежат между границами (K), так как очевидно, что тогда в момент окончания соударения они должны лежать между границами (E) и (G). Следовательно, теперь мы должны прежде всего отыскать, как велико число Ω' тех пар молекул, для которых в моменты начала соударений переменные лежат между границами (K). С помощью точно такого же рассмотрения, каким мы получили формулу (6), сразу же получается

$$\Omega' = f_1(P_1, P_2, \dots, Q_1) f(R_1, R_2, \dots, S_n) \left(1 / \frac{\partial \theta}{\partial P_1}\right) \frac{d\theta}{dt} dP_2 dP_3 \dots dS_n, \quad (7)$$

где ради краткости написано θ вместо $\vartheta(P_1 P_2 \dots R_n)$. Теперь легко можно доказать, что должно быть

$$\left(1 / \frac{\partial \theta}{\partial P_1}\right) \frac{d\theta}{dt} dP_2 dP_3 \dots dS_n = \left(1 / \frac{\partial \theta}{\partial p_1}\right) \frac{d\theta}{dt} dp_2 dp_3 \dots, \quad (8)$$

причем доказательство этого может быть проведено следующим образом. Теперь мы будем рассматривать не только молекулы, для которых переменные (D) и (F) лежат между границами (E) и (G) и равенство $\vartheta = a$ выполняется точно, но и вычислим из $\vartheta = a$ то значение p_1 , которое соответствует принятым значениям остальных переменных; оно в дальнейшем так же, как это уже было и раньше, будет обозначаться буквой p_1 ; мы придадим ему бесконечно малое приращение dp_1 . Затем мы рассмотрим все пары молекул, для которых не только переменные (D) и (F) лежат между границами (E) и (G), но также и p_1 лежит между p_1 и dp_1 .

На каждую такую пару молекул, кроме внешних сил и внутренних сил каждой отдельной молекулы, должны действовать также еще и силы соударений. По истечении времени Δ (этот интервал, как я уже не раз подчеркивал, должен быть постоянным) переменные (D) и (F) должны

лежать между границами (K) и p_1 между P_1 и dP_1 . Тогда прежде всего вследствие доказанной мной общей теоремы будем иметь

$$dp_1 dp_2 \dots ds_n = dP_1 dP_2 \dots dS_n;$$

если подставить здесь θ вместо p_1 , то тотчас же получится

$$\left(1 / \frac{\partial \theta}{\partial p_1}\right) d\theta dp_2 dp_3 \dots ds_n = \left(1 / \frac{\partial \theta}{\partial P_1}\right) d\theta dP_2 dP_3 \dots dS_n.$$

Так как это уравнение является совершенно общим для всех возможных значений переменной θ и справедливо именно при неизменном, но произвольном Δ , то из него делением на dt сразу получается уравнение (8). Таким образом, для того чтобы выполнялось уравнение (7), требуется еще только, чтобы выполнялось

$$f_l(p_1, p_2, \dots, q_l) f_n(r_1, r_2, \dots, s_n) = f_l(P_1, P_2, \dots, Q_l) f_n(R_1, R_2, \dots, S_n).$$

Удовлетворяется ли последнее уравнение только единственным способом или многими — в настоящий момент нас не интересует. Оно заведомо выполняется, если

$$f_l = Ae^{-hL}, \quad f_n = Be^{-h\Lambda},$$

где L представляет собой полную живую силу и работу, содержащуюся в молекуле сорта M . То же самое значение Λ имеет для молекулы сорта N .

Применение теоремы для одного-единственного одноатомного подержанного тяжести газа очевидно. При этом виды газа M и N рассматриваются как одинаковые. Под $p_1, p_2, \dots, q_l$ понимают прямоугольные координаты x_1, y_1, z_1 и компоненты скорости первой соударяющейся молекулы u_1, v_1, w_1 ; под $r_1, r_2, \dots, s_n$ — координаты и компоненты скорости второй соударяющейся молекулы, которые будут обозначаться через $x_2, y_2, z_2, u_2, v_2, w_2$. Сумма силы и работы, содержащихся в некоторой молекуле, и, следовательно, величина, которая ранее была обозначена через L , равна

$$mgz_1 + \frac{m}{2} (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2).$$

Таким образом, получается

$$f_l = A \exp \left[-hm \left(gz_1 + \frac{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2}{2} \right) \right],$$

и доказано совершенно общим образом, что распределение состояний, заданное этим выражением, не изменится ни в результате действия силы тяготения, ни вследствие соударения молекул между собой. При этом взаимодействие молекул во время столкновения может быть совершенно произвольным; продолжительность соударения также может быть конечной или бесконечно малой; при выводе этой теоремы мы предполагали только, что случаями, где во взаимодействие друг с другом вступают одновременно более чем две молекулы, можно пренебречь. Следова-

тельно, мы предположили, что при вычислении вероятности того, что одна молекула соударяется с другой, нет необходимости принимать во внимание то, что некоторые из этих других молекул могут соударяться с третьей молекулой. Это допущение мы сделали также исключительно с целью облегчения доказательства, для справедливости же теоремы оно вовсе не является необходимым, поскольку те молекулы, которые в данное время как раз находились в соударении, принимались во внимание лишь в выражении для числа молекул, имеющих для данного времени также и данное состояние. Расчеты, которые мы здесь провели совершенно общим образом, могут быть, естественно, конкретизированы, коль скоро силы, действующие во время соударения, будут перенесены на соответствующий специальный случай. Самым простым случаем, очевидно, является тот, где молекулы представляют собой тяжелые упругие шары, которые отскакивают друг от друга согласно законам упругих ударов. Если b — диаметр этих шаров, то под ϑ можно понимать выражение

$$-(x_1 - x_2)^2 - (y_1 - y_2)^2 - (z_1 - z_2)^2,$$

под a — выражение $-b^2$, и необходимо предположить, что как только ϑ становится лишь немного больше, чем $-b^2$, между обеими соударяющимися молекулами возникает бесконечно сильное отталкивание. Тогда, как легко видеть, $d\vartheta/dt$ представляет собой относительную скорость обеих молекул, и применение общей формулы не представляет далее затруднений. Естественно, можно было сделать также и другое предположение о силах, действующих во время соударения, например такое, которое приводило бы к конечному значению для продолжительности соударения. Тогда, однако, было бы не очень легко отыскать закон, для которого можно было бы выполнить все специальные расчеты.

Таким образом, мы получили в весьма общем виде доказательство того, что распределение состояний, о котором идет речь и при котором средняя живая сила молекулы во всех точках объема газа одна и та же, не изменяется ни действием силы тяготения, ни вследствие соударений молекул, ни из-за их поступательного движения, т. е. что оно является одним из возможных. То, что имеющиеся в природе газы в действительности удовлетворяют сделанным здесь предположениям, естественно, невозможно доказать математически, однако, если теория газов вообще является обоснованной, это, по меньшей мере, является в высшей степени вероятным. Я замечу еще, что очень часто при решении физических проблем на доказательство того, что найденное решение является единственно возможным, совершенно не обращают внимания и удовлетворяются доказательством, что оно вообще является возможным, считая в известной степени само собой разумеющимся, или, говоря точнее, принимая как весьма вероятное то, что больше решений не задано, и, следовательно, только от случая (т. е. от начальных условий) может зависеть, какое получится решение. С тем же правом можно рассматривать здесь также как очень вероятное то, что если заданы температура и плотность тяжелого газа, то тем самым уже однозначно определено распределение

состояний в газе, и что ни в одном газе с той же плотностью и температурой, который заключен в таком же сосуде и при тех же условиях, не может иметь место также еще и другое распределение состояний, если последний газ был приведен к этим температуре и плотности некоторым другим образом.

До сих пор мне еще не удалось провести с той же общностью доказательство того, что распределение состояний, о котором идет речь, является единственно возможным.

При сделанных мною допущениях результаты, которые я получил при попытке этого доказательства, строго справедливы, точно так же, как, например, никто не сомневается, что определение площади методами интегрального исчисления, несмотря на пренебрежение бесконечно малыми более высокого порядка, которое имеет место при этом, также является строго правильным. Лошмидт же, конечно, совершенно прав, когда он утверждает, что сделанные мною допущения для реальных газов выполняются не иначе, как приближенно; однако то же самое справедливо также для всех допущений, при которых теоретическим путем получается любой результат теории газов. Строгое доказательство того, что никакое иное распределение состояний не является возможным, кроме того, при котором средняя живая сила во всех слоях одна и та же, получено мной, однако, лишь для идеального тяжелого газа, продолжительность соударения двух молекул в котором исчезающе мала. Тем не менее я не думаю, что возражение Лошмидта, согласно которому границы для компонент скорости следует устанавливать не от $+\infty$ и $-\infty$, является правомочным. Само собой разумеется, что этого нельзя делать, когда в наличии имеется лишь очень немного молекул, но когда число молекул достаточно велико, то уже имеется возможность того, что каждая отдельная молекула приобретает скорость, значительно превосходящую среднюю; для существующих в природе газов, даже в небольшом объеме которых содержится уже огромное число молекул, тем менее можно думать, что мы совершаем существенную ошибку, когда предполагаем наибольшую возможную скорость молекулы очень большой по сравнению со средней. Впрочем, когда Лошмидт отмечает в качестве замечательного отклонения, что для газов, не находящихся под действием тяготения, эта теорема справедлива и при малом числе молекул, то я не могу с этим согласиться. Потому что, кроме вполне само собой разумеющейся теоремы, согласно которой если все молекулы находятся в совершенно одинаковых условиях, то средние живые силы таких молекул также одинаковы, ни одна теорема не сохраняется, в том числе и для газов, не подверженных тяготению, если число молекул является конечным; но даже и сама эта теорема становится также недействительной, если молекулы имеют неодинаковые массы, и даже для молекул равной массы она подвержена ограничению. Пусть, например (рис. 2), между двумя вертикальными плоскими стенками AB и CD имеются две молекулы нетяжелого газа, центры которых в начальный момент времени лежат на некоторой горизонтальной прямой. Одна молекула M имеет некоторую определенную, также горизонтально направленную скорость,

другая молекула N , находящаяся очень близко от стенки CD , имеет скорость, равную нулю. Сразу же очевидно, что средние живые силы этих двух молекул будут совершенно различны. Подобные исключения встречаются повсюду для тяжелых и нетяжелых газов с конечным и бесконечным числом молекул, коль скоро начальные условия специализированы таким образом, что различные молекулы могут иметь не все возможные скорости и направления скоростей.

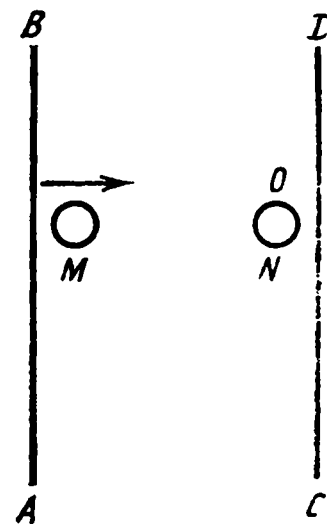


Рис. 2

Я не могу не сделать здесь еще замечания по поводу одного примечания, добавленного Лосмидтом к его статье. Прежде всего, это примечание содержит возражение, что при выводе моих дифференциальных уравнений я не интересовался процессами, которые имеют место между двумя элементами объема, соударяющимися друг с другом. На это я хочу только заметить, что в статье о тепловом равновесии в газах, на которые действуют внешние силы, в § 1 были рассмотрены все молекулы, входящие и выходящие через шесть боковых сторон бесконечно малого элементарного параллелепипеда, выделенного в газе. Благодаря этому, как я полагаю, изменение, которое производится в элементах объема под влиянием всех соседних элементов, или, лучше говоря, под влиянием вообще всей окружающей массы газа, учтено не только достаточным, но даже и вообще единственным возможным образом. Этот же метод применяется также во всех остальных вопросах математической физики и был также применен Максвеллом в его новых работах по теории газов. По сравнению с этим гораздо больший вес имеет возражение Лосмидта, что число соударений могло бы выражаться иначе, чем произведение $\bar{f}\bar{f}_1$, и к тому же живые силы молекул могли бы не быть независимыми друг от друга. Правда, Лосмидт утверждает, что они должны зависеть друг от друга, потому что если бы одна молекула обладала особенно большой живой силой, то посредством теплопередачи окружающие молекулы также должны были бы приобрести в среднем более высокую живую силу. Однако это утверждение, мне кажется, заходит слишком далеко; с тем же правом можно было бы утверждать, что если одна молекула приобрела особенно большую живую силу, то это могло бы случиться только благодаря тому, что вследствие особенно благоприятного случая при соударении с окружающими молекулами ей было передано чрезвычайно много живой силы и что, следовательно, вопреки выводу Лосмидта, окружающие молекулы должны обладать не такой же очень большой, но, наоборот, очень малой живой силой. Да, я полагаю даже, что именно в этом состоит характерное отличие между тем, обладает ли некоторая малая часть газа более высокой температурой, чем остальная масса газа, или сама молекула только вследствие теплового движения случайно может приобрести более высокую живую силу; уже из максвелловского закона распределения состояний непосредственно следует, что отдельные молекулы всегда должны иметь живую силу, значительную

превышающую среднюю. Можно сказать, что первый случай имел бы место, если бы молекулы, окружающие данную молекулу, имели в среднем большую живую силу, чем средняя; если же, напротив, более высокая живая сила этой одной молекулы не оказывает влияния на распределение живой силы среди непосредственно близлежащих молекул, то можно было бы сказать, что мы имеем дело со вторым случаем.

Конечно же, нельзя отрицать, что все это еще не представляет собой точного доказательства того, что также и в случае теплового равновесия средняя живая сила окружения некоторой молекулы не могла бы определенным образом повлиять на состояние этой молекулы. В газах, однако, это влияние устраняется благодаря тому, что каждая молекула от одного соударения до следующего проходит некоторое расстояние, которое в среднем очень велико по сравнению со средним расстоянием между молекулами; вследствие этого каждая молекула очень значительно удалится от того места, где она испытывала соударение в последний раз, когда снова начнется взаимодействие в силу нового соударения. Это возражение совершенно не имеет силы против доказательства того, что распределение состояний, о котором идет речь, является возможным, так как благодаря тому, что число молекул, для которых x, y, z, u, v, w лежат между границами x и $x+dx, \dots, w$ и $w+dw$, я положил равным некоторой не зависящей от времени функции $f(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw$, я уже предположил, что распределение состояний в окрестности некоторой молекулы в начальный момент времени не влияет на состояние этой молекулы. А благодаря тому, что я доказал, что это предположенное распределение состояний с течением времени не изменяется, такого рода влияние окрестности молекулы на ее же состояние не устанавливается также и с дальнейшим течением времени. Зато Лошмидт, как мне кажется, вскрыл здесь одно обстоятельство, которое значительно утяжеляет доказательство того, что это распределение состояний является единственно возможным, поскольку требуется также еще доказать, что для стационарного состояния невозможно, чтобы функция, определяющая распределение состояний, еще зависела бы от времени, а также что в газе совершенно беспорядочно то здесь, то там наступают небольшие повышения или понижения температуры, которые вызываются самым молекулярным движением и снова быстро исчезают вследствие самого молекулярного движения. Так же мало и я верю теперь и в то, что такого рода возражения можно позволить омрачить радость от успехов, уже достигнутых теорией газов; однако следует признать, что эти возражения приносят и большую пользу тем, что открывают еще одну новую область математическому анализу, и тем, что стремление их опровергнуть каждый день содействует появлению новых фактов или же подтверждает уже установленные⁴.

⁴ Я считаю себя обязанным еще дать ответ на замечание, которое сделал Лошмидт на с. 13 отдельного оттиска своей статьи «О состоянии теплового равновесия системы тел с учетом силы тяжести». А именно, там он говорит:

«Если теплотапередача закончена, то можно установить закон, что для каждого соударения второе такое же, выполненное в обратном направлении, является одина-

РЕФЕРАТ СТАТЬИ ДЖ. К. МАКСВЕЛЛА
«О БОЛЬЦМАНОВСКОЙ ТЕОРЕМЕ
О СРЕДНЕМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЖИВОЙ СИЛЫ
В СИСТЕМЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТОЧЕК» * [1]

Максвелл¹ показывает, что эта теорема очень просто может быть доказана с помощью принципа Гамильтона. Теорема при этом также обосновывается благодаря тому, что доказываемая ее справедливость для любой системы, определенной обобщенными координатами, если только она удовлетворяет принципу сохранения энергии. С этой точки зрения различие между Максвеллом и Больцманом пока заключается в том, что последний характеризует вероятность состояния временем, в течение которого система в среднем находится в этом состоянии, а первый предполагает бесконечно много одинаковых систем со всеми возможными начальными состояниями. Отношение числа систем, которые обладают данным состоянием, ко всему числу систем определяет тогда упомянутую вероятность. Наконец, Максвелл нашел еще, что также и в произвольной вращающейся без внешних сил нежесткой системе очень многих атомов средняя живая сила внутреннего движения является одинаковой для каждого атома и что смесь газов во вращающейся трубке ведет себя так же, как если бы каждый из газов находился там один.

Доказательство Максвелла, упомянутое вначале, состоит в следующем. Пусть имеется система S , удовлетворяющая принципу сохранения энергии. Ее конфигурация определяется обобщенными координатами $q_1 \dots q_n$; пусть $p_1 \dots p_n$ представляют собой соотносящиеся с ними импульсы. Для большей наглядности наряду с этим я кое-где буду рассматривать как простейший пример системы материальных точек с произвольными силами; тогда q будут прямоугольными координатами, p — компонентами скорости, умноженными на массу. Пусть закон сил, действующих в первоначально рассмотренной системе, задан тем, что сило-

ково вероятным. Вследствие этого влияния соударений сами собой погашаются, и последний член левой части уравнения (2) обращается в нуль. Больцман достиг этого упрощения посредством пространного анализа, столь же тонкого, как и остроумного».

Последнее замечание звучит как насмешка, потому что если бы приведенный выше вывод Лошмидта был уже строго доказан, то это менее всего свидетельствовало бы об остроумии моего анализа. То, что приведенный вывод Лошмидта является доказанным не строго, наименее простым образом следует из того, что он не прав в своем изложении, так как последний член левой части уравнения (2) не обращается в нуль даже в случае, где имеет место внутреннее трение без теплопередачи. Впрочем, мой анализ имел целью не только доказать, что последний член левой части уравнения (2) должен обращаться в нуль. Его пространность объясняется скорее тем, что я поставил себе задачу обсудить все молекулярные движения, которые являются совместимыми с обращением в нуль этой правой части

* Wied. Ann. Beiblätter, 1881, Bd. 5, S. 403—417; Phil. Mag., 1882, vol. (5) 14, p. 299—313. Пер И. С. Алексеева и М. Д. Стельмах.

¹ Cambr. Phil. Trans., 1879, vol. 12 (3), p. 547.

вая функция является некоторой заданной функцией координат. Движение системы полностью определено, если известны значения $q_1' \dots p_n'$ координат и импульсов в начале движения и время движения τ . (В примере это означает, что должны быть известны координаты и компоненты скорости в начале движения.) Следовательно, в качестве так называемых независимых переменных естественнее всего выбрать $2n+1$ величин $q_1' \dots p_n'$, τ . Так как закон действия сил задан, то все остальные величины, относящиеся к движению, например значения координат и импульсов по истечении времени τ , которые Максвелл обозначает через $q_1 \dots p_n$ без индексов, могут быть рассчитаны как функции этих $2n+1$ независимых переменных. Если T является живой силой в момент времени τ и, следовательно, $V - T = E$ — полной энергией системы, то эти величины, конечно, тоже могут быть выражены как функции $2n+1$ независимых переменных².

Если представить себе, что каждая из $2n+1$ величин $q_1 \dots p_n$, E действительно выражена как функция $2n+1$ независимых переменных $q_1' \dots p_n'$, τ , то получатся $2n+1$ уравнений между $4n+2$ переменными. Метод Гамильтона состоит в том, что вместо до сих пор выбиравшихся независимых переменных, которые мы всегда будем называть «старые независимые переменные», вводятся другие независимые переменные («независимые переменные Гамильтона»). А именно, из $2n+1$ уравнений между $4n+2$ переменными, которые исчерпывают все имеющиеся там переменные, любые $2n+1$ переменных могут быть выражены как функции остальных $2n+1$. Гамильтон полагает переменные $p_1 \dots p_n$, $p_1' \dots p_n'$, τ выраженными как функции $q_1 \dots q_n$, $q_1' \dots q_n'$, E , так что, следовательно, последние переменные играют роль независимых переменных. Таким образом каждая названная вначале переменная должна рассматриваться теперь как известная функция этих $2n+1$ независимых переменных. Взяв за основу эти «гамильтоновы» независимые переменные, легко находим

$$\partial p_r' / \partial q_s = -\partial p_s / \partial q_r', \quad \partial p_r' / \partial E = -\partial \tau / \partial q_r', \quad \partial \tau / \partial q_r = \partial p_r / \partial E. \quad (1)$$

где r и s — произвольные равные или неравные числа³.

Произведение дифференциалов трех прямоугольных координат $dx dy dz$ может быть выражено через произведение дифференциалов полярных координат и будет тогда равным $r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$, точно так же, если произвольные m переменных $v_1, v_2, \dots, v_m$ являются функциями m других переменных $u_1, u_2, \dots, u_m$, произведение дифференциалов первых

² При этом E не содержит τ и является функцией только $q_n' \dots p_n'$, следовательно в течение всего движения она остается постоянной

³ Это получается следующим образом. если величина $A = 2 \int_0^\tau T dt$ выражена как функция гамильтоновых независимых переменных, то Гамильтон доказал (Thomson W., Tait P.—Nat. Phil., 1873, § 330, уравн. (18); то же самое в немецком издании § 322; уравн. (18)), что $p_r' = -\partial A / \partial q_r'$, $p_s = \partial A / \partial q_s$, $\tau = \partial A / \partial E$, из чего тотчас же следует $\partial p_r' / \partial q_s = -\partial p_s / \partial q_r' = \partial^2 A / (\partial q_r' \partial q_s')$ и т. д.

переменных выражается через произведение дифференциалов последних при помощи известного функционального определителя.

$$dv_1 dv_2 \dots dv_m = du_1 du_2 \dots du_m \sum \pm \frac{\partial v_1}{\partial u_1} \frac{\partial v_2}{\partial u_2} \dots \frac{\partial v_m}{\partial u_m}.$$

Частным случаем является тот, когда некоторые v идентичны некоторым u , как если бы мы сохранили координату z и только x и y заменили полярными координатами в плоскости. Пусть, например, $v_1 = u_1$, $v_2 = u_2 \dots v_k = u_k$. Напротив, $v_{k+1} \dots v_m$ пусть являются заданными функциями $u_1, u_2, \dots, u_m$. Тогда функциональный определитель упрощается и принимает вид

$$dv_1 dv_2 \dots dv_m = du_1 du_2 du_3 \dots du_m \sum \pm \frac{\partial v_{k+1}}{\partial u_{k+1}} \dots \frac{\partial v_m}{\partial u_m}. \quad (2)$$

Применим теперь эту общую формулу к предыдущей. Вместо $u_1 \dots u_m$ мы подставим $2n+1$ гамильтоновых независимых переменных $q_1 \dots q_n, q_1' \dots q_n', E$; вместо $v_1 \dots v_k$ мы подставим $q_1 \dots q_n$, а вместо $v_{k+1} \dots v_m$ — $p_1 \dots p_n, \tau$. Тогда формула (2) переходит в следующую:

$$q_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n d\tau = dq_1 \dots dq_n dq_1' \dots dq_n' dE \sum \pm \frac{\partial p_1}{\partial q_1'} \dots \frac{\partial p_n}{\partial q_n'} \frac{\partial \tau}{\partial E}. \quad (3)$$

Теперь мы подставим в справедливую для общего случая формулу (2) другие частные значения; а именно, за $u_1 \dots u_m$ снова примем гамильтоновы независимые переменные; за $v_1 \dots v_k$, однако, $q_1' \dots q_n'$, в то время как вместо $v_{k+1} \dots v_m$ мы подставим переменные $p_1' \dots p_n'$, т. которые согласно Гамильтону тоже являются функциями введенных им независимых переменных, и поэтому уравнение (2) в этом случае применимо с таким же успехом, как и в предыдущих. С помощью подстановок уравнение (2) преобразуется к виду

$$q_1' \dots dq_n' dp_1' \dots dp_n' d\tau = dq_1' \dots dq_n' dq_1 \dots dq_n dE \sum \pm \frac{\partial p_1'}{\partial q_1} \dots \frac{\partial p_n'}{\partial p_n} \frac{\partial \tau}{\partial E}. \quad (4)$$

Я советую теперь читателю подробно выписать функциональные определители уравнений (3) и (4) и затем для каждого члена функционального определителя уравнения (4) подставить значение, которое он имеет согласно уравнению (1). Окажется, что с точностью до знаков и перестановки строк и столбцов получится функциональный определитель уравнения (3). Оба функциональных определителя имеют, таким образом, одно и то же численное значение, и так как все зависит только от них, а в уравнениях (3) и (4) произведения дифференциалов правых частей идентичны, то из этих уравнений вытекает

$$dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n d\tau = dq_1' \dots dq_n' dp_1' \dots dp_n' d\tau.$$

Здесь можно еще разделить обе части на $d\tau$ и получить

$$dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n = dq_1' \dots dq_n' dp_1' \dots dp_n' \quad (5)$$

— уравнение, которое выражает больцмановскую теорему в ее наибольшей общности⁴.

В этом уравнении вновь появляются прежние независимые переменные $q_1' \dots q_n', p_1' \dots p_n'$, τ . Так как уравнение разделили на $d\tau$, и, следовательно, $d\tau$ там более не встречается, то это значит, что время всего движения должно рассматриваться как некоторая постоянная. Напротив, всем относящимся к моменту начала движения координатам и импульсам и, следовательно, всем величинам $q_1' \dots p_n'$ нужно придать бесконечно малые приращения. Вследствие этого, естественно, значения координат и импульсов в момент времени τ также получают бесконечно малые приращения, и согласно уравнению (5) произведение приращений первых должно быть равно произведению последних, таким образом, при выборе прежних независимых переменных $\sum \pm (\partial q_1 / \partial q_1') \dots (\partial p_n / \partial p_n') = 1$. Для наглядного пояснения смысла уравнения (5) представим себе вместо одной системы S бесконечно много совершенно одинаковых систем S . Закон действия сил должен быть для всех систем в точности одним и тем же (естественно, две системы никогда не взаимодействуют как-либо друг с другом). Продолжительность движения τ также должна быть одинаковой для всех систем. Однако состояния систем в момент начала их движения не должны быть для всех систем одними и теми же, а характеризуются тем, что в момент начала движения для всех систем значения координат и импульсов лежат между границами q_1' и $q_1' + dq_1' \dots p_n'$ и $p_n' + dp_n'$. Тогда и в момент окончания движения состояния всех систем также не будут одинаковыми, пусть в этот момент координаты и импульсы лежат между границами q_1 и $q_1 + dq_1 \dots p_n$ и $p_n + dp_n$. Тогда между произведениями дифференциалов снова будет иметь место уравнение (5).

Пусть V является некоторой функцией координат, определяемой свойствами системы, T — также некоторая функция импульсов или импульсов и координат, определяемая свойствами системы. Следовательно, $E = V + T$ — тоже функция координат и импульсов $F(q_1 \dots p_n)$, заданная свойствами системы. Если представить себе, что для переменных подставлены их значения в момент времени τ , то E , таким образом, окажется функцией этих значений, которые мы тоже обозначим через $q_1 \dots p_n$.

⁴ Я замечу здесь, что в превосходной книге Уотсона «A treatise on the kinetic theory of gases» на с. 13 при выводе этого уравнения допущена ошибка или по крайней мере, неточность выражения A именно, в частных производных функционального определителя, который стоит вверху этой страницы, кроме p и P , в качестве независимой переменной должно еще рассматриваться время движения τ ; однако следующее затем уравнение $dq_r/dP_s = -d^2A/(dp_r dp_s) = -dQ_s/dp_r$ справедливо, лишь если E , так и p и P , является независимой переменной. Следовательно, при образовании частных производных этого уравнения, как и при образовании их в функциональном определителе, τ должно рассматриваться как постоянная, и применимость уравнения, имеющего место для первых частных производных, к последним требует еще доказательства

Следовательно, в произведение $dq_1 \dots dp_n$ уравнения (5) может быть введено E вместо одной из переменных, например p_1 , в результате чего получается

$$dq_1 \dots dp_n = dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n dE / \frac{\partial F(q_1 \dots p_n)}{\partial p_1}. \quad (6)$$

Ту же самую величину E — полную энергию системы — мы получим также, если вместо $q_1 \dots p_n$ в функцию F подставим их значения в начальный момент времени $q_1' \dots p_n'$. Тогда E оказывается, следовательно, выраженной как функция $q_1' \dots p_n'$ и может быть введена в произведение $dq_1' \dots dp_n'$ уравнения (5) вместо p_1' , что дает

$$dq_1' \dots dp_n' = dq_1' \dots dq_n' dp_2' \dots dp_n' dE / \frac{\partial F(q_1' \dots p_n')}{\partial p_1'}. \quad (6a)$$

Пусть q_1 выражена как функция прежних переменных $q_1' \dots p_n'$, т. тогда $\partial q_1 / \partial \tau$ — производная в обычном смысле, которая возникает, если время возрастает, без изменения в начальных условиях. Максвелл обозначает ее через $\dot{q}_1$. Она является, естественно, также функцией $q_1' \dots p_n'$, τ ; ее значение для $\tau=0$ пусть будет $\dot{q}_1'$. Тогда согласно Гамильтону $\dot{q}_1 = \partial E / \partial p_1 = \partial F(q_1 \dots p_n) / \partial p_1$, $\dot{q}_1' = \partial F(q_1' \dots p_n') / \partial p_1'$ ⁵. Если, принимая во внимание эти значения, подставить значения (6) и (6a) в уравнение (5) и разделить на dE , то получится

$$dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n / \dot{q}_1 = dq_1' \dots dq_n' dp_2' \dots dp_n' / \dot{q}_1'. \quad (7)$$

Здесь также отсутствует dE ; таким образом, это уравнение имеет следующий смысл. Пусть задано бесконечно много одинаковых по свойствам систем S . Для всех систем время их полного движения имеет одно и то же значение τ , а полная энергия — одно и то же значение E . Значения переменных $q_1 \dots q_n$, $p_2 \dots p_n$ в начальный момент времени для всех систем должны быть заключены между границами

$$\begin{aligned} q_1' \text{ и } q_1' + dq_1' \dots q_n' \text{ и } q_n' + dq_n', \\ p_2' \text{ и } p_2' + dp_2' \dots p_n' \text{ и } p_n' + dp_n', \end{aligned} \quad (8)$$

в то время как p_1 определено уравнением энергии. Обозначим далее границы, между которыми в момент окончания движения лежат координаты и импульсы, через

$$\begin{aligned} q_1 \text{ и } q_1 + dq_1 \dots q_n \text{ и } q_n + dq_n, \\ p_2 \text{ и } p_2 + dp_2 \dots p_n \text{ и } p_n + dp_n, \end{aligned} \quad (9)$$

тогда между произведениями дифференциалов снова должно иметь место уравнение (7).

⁵ Ср. Томсон и Тэт, 1873, § 318, уравн. (30); то же самое на немецком, § 313, уравн. (10) [обозначенная там через T величина равна $E - V$, $\therefore V$ не содержит p].

Теперь Максвелл применяет метод, который он назвал статистическим. Он предполагает, что задано большое число N систем одного вида S , которые все имеют одну и ту же энергию E , но для которых, впрочем координаты и импульсы уже в начальный момент времени имели различные значения. Он ставит перед собой задачу исследовать не то, как с течением времени изменяются для каждой этой системы координаты и импульсы, но сколько систем в тот или иной момент времени «имеют фазу (pq) », т. е. сколько координат и импульсов лежат между границами (9). Переменная p_1 всегда определяется уравнением энергии. Число систем, которые в момент времени τ «имеют фазу (pq) », Максвелл вообще обозначает через

$$Nf(q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n \tau) dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n. \quad (10)$$

Число систем, которые в момент времени нуль имеют фазу $(p'q')$, т. е. для которых в этот момент переменные лежали между границами (8), должно быть обозначено соответственно через

$$Nf(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n 0) dq'_1 \dots dq'_n dp'_2 \dots dp'_n. \quad (11)$$

Однако согласно установленному ранее значению $q_1 \dots p_n$ и $q'_1 \dots p'_n$ в момент времени τ фазу (pq) имеют в точности те же системы, которые в момент времени нуль имели фазу $(p'q')$. Следовательно, выражения (10) и (11) равны, что, принимая во внимание уравнение (7), дает

$$\dot{q}_1 f(q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n \tau) = \dot{q}'_1 f(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n 0). \quad (12)$$

Максвелл называет распределение систем стационарным, если число систем, имеющих какую-нибудь фазу, например $(p'q')$, с течением времени не изменяется, следовательно, если для произвольных $q'_1 \dots q'_n$, $p'_2 \dots p'_n$ справедливо

$$f(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n \tau) = f(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n 0). \quad (13)$$

Так как в уравнении (12) $q'_1 \dots p'_n$ тоже совершенно произвольные начальные значения переменных, то уравнения (12) и (13) могут быть скомбинированы друг с другом и дают⁶

$$\dot{q}_1 f(q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n \tau) = \dot{q}'_1 f(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n \tau).$$

Так как теперь f не содержит больше времени τ , то лучше опустить τ под знаком функции и написать

$$\dot{q}_1 f(q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n) = \dot{q}'_1 f(q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n). \quad (14)$$

При этом $q'_1 \dots q'_n p'_2 \dots p'_n$ — совершенно произвольные начальные значения, а $q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n$ — значения координат и импульсов, которые

⁶ Это или тождественное ему уравнение (14) является необходимым для того, чтобы распределение было стационарным; но оно является также и достаточным для этого, так как из него и уравнения (12) тотчас же вновь следует уравнение (13) для произвольных $q'_1 \dots p'_n$, которое как раз является математическим выражением того, что распределение стационарно.

приобретает система, исходящая из этих начальных значений, по истечении некоторого, впрочем, также полностью произвольного времени t .

Поэтому, если мы вообразим себе систему S , которая движется начиная с произвольных начальных значений координат и импульсов, то в ходе движения она будет принимать все новые и новые значения координат и импульсов. Следовательно, координаты и импульсы являются функциями этих начальных значений и времени. Вообще, однако, задаются некоторые функции координат и импульсов, в течение всего движения имеющие постоянные значения, как, например, компоненты скорости центра тяжести свободной системы или не изменяющиеся по принципу площадей суммы моментов импульсов. Поэтому, если мы вообразим, что в выражение $\dot{q}_1 f(q_1 \dots q_n p_2 \dots p_n)$ сначала подставлены те произвольные начальные значения, из которых эта система исходит, затем системы значений, которые последовательно принимают координаты и импульсы этой системы с возрастанием времени, то для стационарности распределения необходимо и достаточно, чтобы значение $\dot{q}_1 f$ при этом всегда оставалось неизменным. Другими словами, $\dot{q}_1 f$ должно содержать только такие функции переменных $q_1 \dots p_n$, которые в течение всего движения системы от произвольных начальных значений остаются постоянными, следовательно, не зависят от начального значения протекшего времени. Если бы система должна была вести себя таким образом, что ее координаты и импульсы, начиная от определенных начальных значений в течение достаточно длительного времени, принимали бы все возможные, совместимые с уравнением энергии значения, то вообще для всех совместимых с уравнением энергии координат и импульсов $\dot{q}_1 f$ должно было бы иметь одно и то же значение, т. е. являться постоянной.

Теперь я хочу только упомянуть еще о некоторых названиях, введенных Максвеллом. Если одна из систем S , исходящая из определенного начального состояния, движется, то он называет совокупность состояний движения, которые она пробегает с течением времени, траекторией системы, каждое отдельное состояние движения — фазой этой траектории. Все функции координат и импульсов, которые на протяжении всей траектории остаются постоянными, он называет параметрами, характеризующими ее природу, в то время как все остальные функции координат и импульсов зависят также и от фазы. Чтобы распределение системы было стационарным, следовательно, необходимо и достаточно, чтобы f было равно $1/\dot{q}_1$, умноженному на некоторую произвольную функцию параметра, характеризующего природу траектории.

Затем Максвелл рассматривает простейший случай, когда эта функция является постоянной C , таким образом, $f = C/\dot{q}_1$, тогда

$$\frac{NC dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n}{\dot{q}_1} \quad (15)$$

в каждый момент времени представляет собой число систем, для которых координаты и импульсы лежат между границами (9), в то время как p_1 определено через уравнение энергии. Следовательно, это наипростейшее возможное стационарное распределение. Если q — прямоуголь-

ные координаты материальных точек, то $m_1 u_1, m_1 v_1, \dots$ — произведения компонент скоростей на соответствующие массы — представляют собой относящиеся к ним импульсы; тогда живая сила равна $T = \frac{1}{2}(m_1 u_1^2 + m_1 v_1^2 + \dots) = (p_1^2/2m_1) + (p_2^2/2m_1) + \dots$, причем $m_1 u_1^2/2$, очевидно, является живой силой, происходящей от движения первого атома в направлении оси x , и т. д. Подобным образом обобщенные координаты всегда можно преобразовать так, что $T = (\gamma_1 p_1^2/2) + \dots + (\gamma_n p_n^2/2)$, где γ содержит только координаты. Далее Максвелл называет $\gamma_r p_r^2/2$ живой силой, происходящей от импульса r , или живой силой r -го импульса. Средняя живая сила какого-либо, например r -го, импульса, таким образом, задается выражением

$$\iint \dots \frac{\gamma_r p_r^2 dp_1 \dots dp_n}{2\dot{q}_1} / \iint \dots \frac{dq_1 \dots dp_n}{\dot{q}_1}.$$

Здесь интегрирование по $p \neq p_r$ проводится прежде, чем интегрирование по p_r . Я покажу здесь только, как должно проводиться интегрирование по p_n , если r не равно n . Для $\dot{q}_1$ подставляют его значение

$$\partial T / \partial p_1 = \gamma_1 p_1 = \sqrt{2\gamma_1} \sqrt{E - V - \frac{\gamma_2 p_2^2}{2} \dots - \frac{\gamma_n p_n^2}{2}}. \quad (16)$$

Считается, что при интегрировании по p_n величины $q_1 \dots q_n, p_2 \dots p_{n-1}$ и, следовательно, также $\gamma_1 \dots \gamma_n, V$ и p_r следует рассматривать как постоянные, где можно подставить $E - V - \gamma_2 p_2^2/2 \dots - \gamma_{n-1} p_{n-1}^2/2 = a$, $\gamma_n p_n^2/2 = x$; тогда при интегрировании по p_n все до $\dot{q}_1$ выносится из-под знака интеграла и $\int dp_n / \dot{q}_1$ сводится к

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_n}} \int_{-\sqrt{a}}^{+\sqrt{a}} \frac{dx}{\sqrt{x} \cdot \sqrt{a-x}},$$

что, как известно, легко может быть вычислено. Так же легко могут быть проведены интегрирования по остальным p и, наконец, по p_r . Так как V является некоторой заданной функцией координат, то среднюю живую силу можно найти лишь посредством многократных квадратур. Симметрия формулы (16) с первого же взгляда показывает, что она для всех импульсов и, следовательно, также для всех атомов имеет одно и то же значение. Число Z_1 систем, для которых значения координат лежат между q_1 и $q_1 + dq_1 \dots q_n$ и $q_n + dq_n$, а живая сила импульса p_r — между k и $k + dk$, в то время как все остальные импульсы имеют все возможные значения, находят, интегрируя выражения (15) по этим остальным импульсам и подставляя $\sqrt{2k/\gamma_r}$ и $dk/\sqrt{2k\gamma_r}$ для p_r и dp_r . Число Z_2 систем, для которых при сохранении условий для координат является произвольным также последний импульс, находят, интегрируя также еще по

p , или k по всем возможным значениям. Выполнение интегрирования после применения подстановки (16) является нетрудным и дает⁷

$$Z_2 = NC \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right]^n \sqrt{\gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_n} (2E - 2V)^{\frac{n-2}{2}} \frac{dq_1 \dots dq_n}{\Gamma(n/2)},$$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{(E - V - k)^{\frac{n-3}{2}} dk \Gamma(n/2)}{(E - V)^{\frac{n-2}{2}} \sqrt{k} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}.$$

Это число n , значит, закон распределения живой силы для всех импульсов имеет одно и то же значение. Для больших n Z_1/Z_2 стремится к $e^{-k/2K} dk / K\sqrt{2\pi}$, причем $K = (E - V)/n$ является средним значением живой силы, соответствующим этим значениям координат, одинаковым для любого момента времени.

Чтобы применить эти уравнения к теории теплоты, Максвелл представляет себе системы S как совершенно одинаковые, заключенные в абсолютно жесткую нетеплопроводящую оболочку нагретые тела, которые совершенно не зависят друг от друга и все обладают одинаковой энергией E . Системы S представляют теперь собой, таким образом, очень много одинаковых реальных тел одинаковой температуры, находящихся в одинаковых внешних условиях. (Состояние движения каждого из этих тел должно быть определено через ранее использовавшиеся координаты и импульсы $q_1 \dots p_n$.) Различные тела должны иметь весьма различные начальные состояния, а именно, число систем, для которых в начальный момент времени координаты и импульсы лежали между границами (9), должно быть задано формулой (15). Мы знаем, что тогда распределение является стационарным. И хотя системы, которые в начальный момент времени имели фазу (pq) , выходят вскоре из этой фазы, но столько же систем вновь вступают взамен их в эту фазу, и так происходит далее в любой момент времени. Для совокупности всех тел справедливы, следовательно, полученные выше уравнения. Соответствующая каждому импульсу средняя живая сила должна иметь вычисленное выше значение и т. д. Конечно, может случиться так, что уравнения будут справедливы не для каждого отдельного тела, например что средняя живая сила для некоторого импульса в некотором теле больше рассчитанной выше, из-за этого, естественно, в других телах она должна быть меньшей, чтобы для всех тел получилось верное среднее значение. Однако следует обратить внимание на то, что все наши тела имеют одинаковые свойства и находятся при одинаковой температуре в одинаковых внешних условиях. В только что описанном случае, следовательно, поведение такого рода тел должно быть каким-то другим, чем после на-

⁷ Если V мало по сравнению с E и n велико, то $(E - V)^{(n-2)/2}$ приблизится к пределу $L^{(n-2)/2} e^{-nV/2L}$ и из уравнений текста легко следуют гидродинамические дифференциальные уравнения для многоатомных газов

чального состояния, из которого они вышли. Однако это не подтверждается опытом. Так, если одно и то же тело с одной и той же энергией движения и одними и теми же внешними условиями много раз предоставлять самому себе, то оно принимает с течением времени одно и то же тепловое состояние с той же температурой и теми же внешними соотношениями, соответствующими стационарному состоянию, которое совершенно не зависит от начального состояния тела. (Поэтому мы имеем право утверждать, что наши уравнения справедливы не только для определенной выше совокупности тел, но и для стационарного конечного состояния каждого отдельного нагретого тела.) То, что условие температурного равновесия между нагретыми телами имеет **очень простое**, не зависящее от их начального состояния механическое значение, следует также из того, что на него не влияют давление, вращение, поступательное движение и т. д. отдельных частей.

Если в качестве системы S взять два различных газа, разделенных жесткой теплопроводящей перегородкой, то из изложенного выше следует равенство средних живых сил поступательного движения молекул обоих газов. Существовавшее до сих пор доказательство закона Авогадро, основанное на равенстве этих средних живых сил в газовой смеси, является ненадежным, так как невозможно доказать, что средняя живая сила поступательного движения в смеси является той же самой, что и в разделенных газах при одинаковой температуре.

Очень интересным является второй обсуждаемый Максвеллом случай, подробное изложение которого, к сожалению, невозможно из-за недостатка места. При этом $q_1 \dots q_n$ являются прямоугольными координатами $x_1 \dots z_n$, а $p_1 \dots p_n$, следовательно, умноженными на массу компонентами скорости $m_1 u_1 \dots m_n \omega_n$ свободной атомной системы S' с произвольными внутренними силами, но без внешних сил. Вместо

$$du_1 dv_1 d\omega_1 du_2 dv_2 d\omega_2 du_3$$

Максвелл вводит в уравнение (5) произведение

$$dU dV dW dF dG dH dE,$$

где U, V, W — компоненты скорости центра тяжести, F, G, H — постоянные (вследствие принципа площадей) суммы моментов количества движения системы S' . Вследствие этого (после того, как оно будет разделено на $dU dV dW dF dG dH dE / m_1^3 m_2^3 m_3^3$), уравнение (5) примет вид

$$dx_1' \dots dz_n' dv_3' \dots d\omega_n' / a' r' \dot{r}' = dx_1 \dots dz_n dv_3 \dots d\omega_n / ar \dot{r},$$

где r — расстояние между атомами m_1 и m_2 , $\dot{r} = dr/dt$, a — удвоенная проекция треугольника $m_1 m_2 m_3$ на плоскость Oyz . Если опять заданы бесконечно много одинаковых систем S' , для которых величины L, U, V, W, F, G, H имеют совершенно одинаковые значения, то совершенно так же, как и ранее, находим, что распределение этих систем является стационарным, если число таких систем, для которых $x_1 \dots z_n, v_3 \dots \omega_n$ лежат между границами x_1 и $x_1 + dx_1 \dots \omega_n$ и $\omega_n + d\omega_n$, равно $C dx_1 \dots d\omega_n / ar \dot{r}$. В точности как и в прежнем случае, Максвелл рассчитал число систем,

для которых при произвольных скоростях координаты атома лежат между бесконечно близкими границами, далее число таких систем, для которых, кроме того, еще и компоненты скорости атома лежат между бесконечно близкими границами, среднюю живую силу атома и т. д. Из результатов я отмечаю только следующие два.

1. Пусть ξ , η , ζ — компоненты скорости некоторого атома массы m в новой системе координат, в которой ось z в упомянутый момент времени проходит через атом, две другие, однако, являются осями лежащего в их плоскости сечения эллипсоида моментов инерции, начало координат в каждый момент времени является центром тяжести системы, которая вращается с угловой скоростью, мгновенно сообщаемой жесткой системе вследствие внутренних сил, тогда средние значения величин $m\zeta^2$, $m\xi^2/(1-a\gamma z^2)$, $m\eta^2/(1-b\gamma z^2)$ для всех атомов одинаковы; вообще, закон, согласно которому эти величины распределяются между атомами, является тем же самым, согласно которому в прежнем случае распределялись mu^2 , mv^2 , $m\omega^2$. При этом $\gamma = Mm/(M-m)$, если M является полной массой системы, z — расстояние центра тяжести системы от проходящей через атом прямой, направляющие косинусы которой относительно новых осей координат пропорциональны ξ , η , ζ ; и, наконец, $a = (BC - L^2)/D$, $b = (AC - M^2)/D$, если A , B , C — моменты инерции системы относительно новых осей координат, L , M , N — суммы $\sum m\eta z$, $\sum m\chi z$, $\sum m\chi\eta$ относительно той же системы координат и

$$D = \begin{vmatrix} A & -N & -M \\ -N & B & -L \\ -M & -L & C \end{vmatrix}.$$

Если число атомов очень велико, то $m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)/2$, а следовательно, и средняя живая сила внутреннего движения, т. е. движения относительно новых координатных осей, все еще является для атомов одинаковой.

2. В горизонтальной трубке, вращающейся относительно вертикальной оси, газовая смесь распределяется точно так же, как если бы каждая составная часть содержалась там отдельно и находилась в равновесии под влиянием силы тяжести и центробежной силы. Трубка длиной в 1 м (l), один конец которой находится на оси вращения, должна делать около 10 оборотов в секунду (n), чтобы находящаяся внутри смесь Н и CO_2 на одном конце содержала на 1% (p) CO_2 больше, чем на другом. Пусть вращение длилось примерно 2 с, тогда имевшиеся ранее отклонения смеси от конечного стационарного распределения станут в сто раз меньше, p пропорционально квадрату скорости движущейся трубки и, следовательно, пропорционально $l^2 n^2$.

О МЕХАНИЧЕСКИХ АНАЛОГИЯХ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ * [1]

Мне представляется, что среди всех чисто механических систем, для которых существуют уравнения, аналогичные выведенным из так называемого второго начала механической теории теплоты, главнейшую роль играют те системы, которые исследованы в многочисленных работах Мюйера¹ и Максвеллом². Для всех без исключения систем подобного рода имеет место не только аналогия с уравнениями теории теплоты, но и аналогия уравнений, определяющих их поведение. Большинство других систем, которые при механически простых условиях обнаруживают отчетливую и недвусмысленную аналогию, также можно рассматривать в качестве частных случаев систем, исследованных Мюйером и Максвеллом. Кроме этого, имеется ряд других механических оснований, которые делают вероятным, что нагретые тела вообще внутренне обладают свойствами последних систем.

Самый общий закон, касающийся превращения внутренней энергии во внешнюю работу для этих систем, я просто привел без доказательства в последней из цитированных выше работ. Теперь этот пробел должен быть здесь восполнен. Прежде всего, представим себе произвольную механическую систему, внутренние силы которой являются консервативными. Относительные положения всех частей системы пусть определяются с помощью b координат $p_1, p_2, p_3, \dots, p_b$, производные которых по времени (мы их будем также называть скоростями) обозначим через $p'_1, p'_2, \dots, p'_b$. Внутренние и внешние силы, действующие на систему, пусть будут заданы как функции координат, и, кроме этого, пусть будет задана полная энергия, содержащаяся в системе. Это соответствует нагретому телу, для которого заданы его внутренняя природа, внешние силы и температура. Как учит опыт, они полностью определяют поведение нагретого тела, в то время как поведение механической системы в зависимости от ее начального состояния, напротив, может быть самым разнообразным. Что же касается числа начальных условий, которые требуются для определения вида движения механической системы, то оно может быть весьма различным. Движение системы определяется системой $2b$ дифференциальных уравнений первого

* J. Math., 1887 Bd C, II 2, S 201—212 Пер. И. С. Алексеева

¹ Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten — Wien. Sitzungsber., 1868, Bd 58, S 517. Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht. — Wien. Sitzungsber., 1871, Bd 63 S. 397. Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. — Ibidem, Über die Eigenschaften monocyclischer und anderer damit verwandter Systeme — Wien. Sitzungsber., 1884, Bd 90, S 231; Wien. Ber. Bd 98, S 68 (Примеч. Л. Больцмана)

² On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points (Cambridge Phil. Trans., 1881, vol. 12, pt III) Wied. Beiblätter, Bd 5, S 403. (Примеч. Л. Больцмана.)

порядка, связывающих между собой $2b$ зависимых переменных $p_1, p_2, \dots, p_b, p_1', p_2', \dots, p_b'$ и независимо изменяющееся время t . Интегралы этих уравнений будут содержать $2b$ постоянных, из которых, однако (поскольку мы исключаем случай, когда уравнения движения явным образом содержат абсолютное значение времени), одна всегда аддитивно добавляется к t . Мы будем обозначать ее через τ .

Для определения постоянных интегрирования согласно обычным правилам должны быть заданы $2b$ начальных значений, т. е. значения всех координат и скоростей для $t=0$. Так как только одно из этих начальных значений определяет величину τ , иными словами, просто задает, как долго происходит движение, то вид движения, т. е. форма и положение траекторий в пространстве, а также способ их описания будут определяться с помощью $2b-1$ начальных значений. Выражаясь еще более общим образом, вместе с дифференциальными уравнениями движения для полного определения вида движения должны быть заданы еще $2b-1$ не зависящих друг от друга величин, которые будем называть параметрами траектории. Величина τ , однако, определяет всего лишь время, в течение которого проходит траектория. Однако могут и, вообще говоря, будут иметь место также и исключения. А именно, уравнения интегралов могут быть такими, что они будут удовлетворяться не только одной-единственной комбинацией или конечным числом комбинаций значений координат и скоростей, но бесконечным их числом, как уравнение $\arcsin x = A \arcsin y$, которое, если A иррационально, удовлетворяется бесконечным числом пар значений x и y .

Если представить себе, что задана полная совокупность постоянных интегрирования, то какая-нибудь одна из переменных $p_1, p_2, \dots, p_b$, например p_1 , может быть выражена как функция какой-то другой переменной, например p_2 , и $2b-1$ постоянных интегрирования, в то время как $p_3, p_4, \dots, p_b$ и $t-\tau$ исключаются. Результирующее уравнение тогда может оказаться таким, что при заданных значениях постоянных интегрирования и p_2 оно будет выполняться только для одного-единственного значения или для некоторого конечного числа значений p_1 . Но тогда оно, так же как и приведенное выше уравнение $\arcsin x = A \arcsin y$, будет удовлетворяться некоторой последовательностью непрерывно переходящих друг в друга значений p_1 , так что указанным результирующим уравнением p_1 будет просто заключено между определенными границами, внутри которых оно в состоянии принимать произвольное значение.

Примером этого служит движение материальной точки с прямоугольными координатами x, y в некоторой плоскости, на которую в направлении координатных осей действуют силы $X = -a^2x$, $Y = -b^2y$ и которая, следовательно, движется в точности по таким же законам, как световая точка в фигурах Лиссажу [2]. Если периоды колебаний двух камертонов a и b являются соизмеримыми, то материальная точка описывает некоторую замкнутую кривую; если, следовательно, мы выберем в качестве p_1 и p_2 две прямоугольные координаты x и y , то, коль скоро задано значение постоянных интегрирования и x , значение y будет

ограничено конечным числом значений. Если, напротив, a и b несоизмеримы, то материальная точка в течение некоторого очень большого промежутка времени пробегает всю плоскость, лежащую внутри некоторого прямоугольника, и, раз x является заданным, то y просто заключено между двумя границами.

В этом случае будем говорить, что один из интегралов уравнений будет бесконечнозначным. Совершенно аналогичные случаи имеют место также и при центральном движении; если траектория замкнута, то ни один из интегралов уравнений движения не будет бесконечнозначным, напротив, последний случай имеет место, если траектория не является замкнутой. Всякий раз, когда интеграл будет бесконечнозначным, число независимо изменяющихся параметров, требующихся для определения вида движения, уменьшается на единицу, оставаясь только большим, чем $2b - 2^3$. В первом приведенном выше примере тремя постоянными интегрирования являются две энергии движения в направлении осей X и Y и разность фаз этих двух движений. Если траектория замкнута, то для определения вида движения требуется знание трех значений этих величин, которые играют роль трех совершенно независимых переменных.

Однако, если a и b несоизмеримы, так что траектория является незамкнутой, то для определения вида движения вполне достаточно знания двух первых постоянных интегрирования. Таким образом, только две первых постоянных интегрирования представляют собой то, что я называл параметром траектории; как всегда, может иметь место начальная разность фаз движений по направлению обеих координатных осей, тогда по истечении некоторого бесконечно большого промежутка времени появятся все возможные разности фаз. Все траектории, для которых значения двух постоянных интегрирования являются одинаковыми, переходят через некоторый конечный или бесконечный промежуток времени друг в друга, все остальные величины, следовательно, определяют только время, в течение которого будет проходить траектория. Мы можем также выразиться следующим образом: если траектория является замкнутой, все пары значений x и y , которые соответствуют некоторой траектории, образуют многообразие только одного измерения. Если заданы обе энергии по двум направлениям осей координат, то возможно еще бесконечно много траекторий различного вида. Во втором случае, напротив, будут пробегаться все значения x и y , которые вообще совместимы с двумя уравнениями живой силы. Третий интеграл уравнения движения теряет значение. Пробегаемые пары значений x и y поэтому образуют теперь многообразие двух измерений. Ана-

³ Правда, может случиться, что, когда заданы уравнения движения и $2b - 2$ параметров, вид движения определяется не однозначно, а возможно еще некоторое конечное число форм движения, так что для однозначного определения должны быть еще заданы границы, между которыми лежит последняя постоянная интегрирования. Однако для дальнейшего нет необходимости подвергать подробному рассмотрению это обстоятельство, которое, конечно, может также быть включено в обсуждаемый ниже общий случай

логичное имеет место также и для центрального движения по замкнутой или незамкнутой траектории.

Точно так же и второй интеграл уравнений движения может стать бесконечнозначным. Пусть, например, при центральном движении перпендикулярно к плоскости траектории лежит цилиндр с бесконечно малым основанием произвольного вида, от образующих которого движущаяся точка отражается как упругий шар. Благодаря этому при очень продолжительном движении значение секториальной скорости все время изменяется, и на протяжении очень большого времени оно принимает бесконечную последовательность непрерывно переходящих друг в друга значений, так что, следовательно, уравнение площадей также утрачивает свой смысл. (Ср. в этой связи мою статью «Решение одной механической задачи». — *Wien. Sitzungsber.*, 1868, Bd. 58, Abth. II.) Благодаря подобному устройству при движении Лиссажу вместо двух уравнений живой силы появляется единственное. Если этот цилиндр к тому же расположен так, что его встречают все траектории, совместимые с уравнением живой силы, т. е. для центрального движения он расположен бесконечно близко к круговой траектории, а для движения Лиссажу — бесконечно близко к началу координат, то с течением времени действительно проходятся все возможные совместимые с единственным уравнением живой силы комбинации x , y , dx/dt и dy/dt .

Мы сразу же рассмотрим самый общий случай, принимая, что k интегралов уравнений движения являются бесконечнозначными. Тогда после исключения t — t останется только не более $2b - k - 1$ уравнений для интегралов, которые не являются бесконечнозначными, и переменные с течением времени могут пробегать все возможные, совместимые с этими $2b - k - 1$ уравнениями значения. В этом случае мы можем представить себе систему, в которой $k = 2b - 2$, следовательно, переменные пробегают все возможные значения, совместимые с уравнением живой силы. Примером этого будет нарушенное с помощью вышеописанного бесконечно тонкого цилиндра движение Лиссажу или центральное движение. Еще более простыми оказываются все движения, когда $b = 1$.

Придадим пока системе подобного рода такие свойства, которые на опыте обнаруживаются у нагретых тел, а именно, что ее состояние было полностью определено, если наряду с внешними и внутренними силами будет известна также полная энергия, содержащаяся в ней. Вероятности различных состояний, а также все поведение системы подобного рода можно тогда рассчитать очень легко. (См. мои названные выше «Исследования», раздел III, и мою статью «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии», раздел II.) Нагретые тела обладают даже свойством еще большей общности, заключающимся в том, что различные фазы, которые принимает их состояние движения с течением времени, являются экспериментально неразличимыми; вследствие большого числа их атомов всякий раз, когда только какой-либо атом переходит в другую фазу состояния, вместо него ту фазу состояния, которой раньше обладал этот атом, приобретает один из соседних атомов. Отсюда с несомненностью следует, что благодаря различным начальным ус-

ловиям будут иметь место только совершенно случайные различия состояний нагретых тел, в то время как все существенные и наблюдаемые свойства этих тел зависят только от полного значения их энергии, если не учитывать зависимости от внутренних и внешних сил. Точное математическое выражение именно этого обстоятельства, однако, наталкивается на трудности, и его лучше всего можно получить с помощью следующего искусственного приема. (См. об этом мою уже упоминавшуюся статью «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии», раздел I; цитированную статью Максвелла, с. 549.)

Вместо одной-единственной системы вообразим бесконечно много систем с совершенно одинаковыми свойствами, в каждой из которых содержится также одинаковое количество энергии и которые обладают всеми возможными начальными состояниями. Все они должны испытывать одно и то же увеличение энергии, и для всех них внешние условия также должны изменяться одним и тем же образом. Этому множеству систем тогда должны быть одинаковым образом приданы все свойства систем, которые не зависят от случайных начальных условий. Если бы, например, работа, которую совершает одна из систем против какой-либо внешней силы, или ее средняя энергия, или что-либо подобное зависели бы существенно от начального состояния системы, то, конечно, средние значения этих величин для совокупности систем также не были бы равны их среднему значению для отдельной системы. Если же значения этих величин заметным образом не зависят от начального состояния, то их среднее значение должно быть равным значению этих величин для каждой из отдельных систем. Следовательно, вовсе нет необходимости, чтобы мы вычисляли значения этих величин для каждой отдельной системы при определенных начальных условиях, но достаточно вычислить их средние значения для всей совокупности систем. Это вычисление еще более облегчается благодаря тому, что мы можем образовывать совокупность по нашему свободному выбору; т. е. если N представляет собой общее число систем, а dN — число тех систем, для которых начальные условия лежат между определенными бесконечно близкими границами, то dN может содержать некоторую совершенно произвольную функцию переменных, определяющих начальное состояние. При надлежащем выборе этой функции мы можем обеспечить, чтобы уравнения для совокупности систем обладали такой же простотой, как и для одной системы, которая сама по себе проходит все возможные состояния, совместимые с уравнением живой силы. Так как мы только что доказали, что значения тех величин, которые не зависят от начальных условий, для каждой отдельной системы равны средним значениям этих величин для некоторой произвольно образованной совокупности систем, то достаточно определить средние значения этих величин для такой совокупности, для которой вычисление будет по возможности простым. Теперь мы хотим сделать такой выбор.

Итак, представим себе, что задана не одна, а бесконечно много (N) систем, обладающих одинаковыми свойствами. В остальном мы будем

точно следовать предложенному г-ном Гельмгольцем⁴ методу, с помощью которого всем этим исследованиям сразу придается необычайная ясность. Разделим координаты каждой из систем на два класса: a координат, $s_1, s_2, \dots, s_a$, должны быть постоянными, пока состояние системы остается неизменным, а при переходе в некоторое другое состояние они должны изменяться очень медленно. Эти координаты также должны всегда иметь совершенно одинаковые значения для всех N систем, и их значения для всех N систем должны изменяться одним и тем же образом. Они характеризуют то, что в учении о теплоте принято называть внешними условиями, в которых находится нагретое тело.

Тепловое движение, напротив, должно описываться быстрым изменением b координат второго класса $p_1, p_2, \dots, p_b$. Дифференциальные уравнения, которые определяют изменения этих координат, также должны быть совершенно одинаковыми для всех N систем. Все силы, которые стремятся изменить значение этих быстро меняющихся величин, должны будут называться внутренними силами системы. Те же силы, которые влияют только на медленно меняющиеся координаты, должны называться внешними силами. Начальные значения быстро меняющихся координат для различных систем должны быть самыми различными; начальные значения их для расчета наиболее удобной совокупности тогда характеризуются тем, что число тех систем, для которых начальные значения координат лежат между границами

$$p_1 \text{ и } p_1+dp_1, \quad p_2 \text{ и } p_2+dp_2, \quad \dots, \quad p_b \text{ и } p_b+dp_b \quad (1)$$

и одновременно импульсы лежат между границами

$$q_1 \text{ и } q_1+dq_1, \quad q_2 \text{ и } q_2+dq_2, \quad \dots, \quad q_{b-1} \text{ и } q_{b-1}+dq_{b-1}, \quad (2)$$

равно

$$d\mathfrak{R} = N \cdot \left(\frac{dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_b dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p'_b} \right) : \left(\iint \frac{\dots dp_1 dp_2 \dots dp_b dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p'_b} \right). \quad (3)$$

Последний импульс q_b определяется уравнением живой силы. Интегрирование должно быть распространено на все возможные значения переменных, которые проходятся в течение движения всех систем. Как доказал Максвелл [см. статью Максвелла, названную в сноске 2 наст. статьи, формула (20) [3]], тогда распределение систем является полностью стационарным, т. е., пока значения медленно меняющихся переменных являются постоянными, число систем, для которых координаты и импульсы лежат между границами (1) и (2), всегда остается одним и тем же. (Я предложил для такого рода совокупности систем название «эргоды».) В этом отношении совокупность всех N систем, следовательно-

⁴ Sitzungsber. Akad. Wiss zu Berlin 6. März und 27. März, 1884, Bd. 159, S. 311, 755.

но, обладает точно тем свойством нагретого тела, что при неизменности внешних условий (s) и энергии, содержащейся в теле, ее свойства остаются неизменными. Поэтому, если значение какой-либо величины при неизменных внешних условиях и содержании энергии для каждой отдельной системы заметно не изменяется, а также не зависит заметным образом от начальных условий, то значение этой величины для каждой отдельной системы должно быть равно ее среднему значению для совокупности всех N систем, как это уже было исчерпывающе разобрано выше. Мы всегда можем так преобразовать координаты, чтобы живая сила была представлена в виде суммы квадратов импульсов. Не умаляя общности, мы поэтому можем принять, что при постоянных s уравнение энергии для отдельной системы записывается в виде

$$\frac{1}{2}(\mu_1 q_1^2 + \mu_2 q_2^2 + \dots + \mu_b q_b^2) + V = L + V = E. \quad (4)$$

Силовая функция V представляет собой некоторую функцию медленно и быстро меняющихся координат. Может оказаться, что некоторые из медленно изменяющихся координат s не входят в коэффициенты μ ; тогда они играют роль параметров, входящих в силовую функцию, их медленная изменчивость отображает медленное изменение законов действия внешних сил. Другие же s могут быть истинными координатами, которые при неизменном состоянии будут поддерживаться постоянными действием подходящих внешних сил (лагранжевых сил), а их изменение будет отображать изменение положения отдельных частей системы в пространстве. Эти s координат также могут содержаться в коэффициентах μ наряду с быстро изменяющимися координатами. Чтобы предупредить неправильное понимание, я замечу, что я нигде не применяю предположения Гельмгольца, согласно которому V не содержит быстро изменяющихся координат. Это предположение заменяется у меня рассмотрением совокупности очень большого числа систем. Так как число систем, для которых координаты и импульсы лежат между границами (1) и (2), остается неизменным, пока E и s не изменяются, то оно также всегда определяется с помощью формулы (1). Число систем, для которых только координаты заключены между границами (1), а импульсы имеют произвольное значение, равно

$$\begin{aligned} dN &= N \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_b \iint \dots \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p_b'} / \iint \dots \\ &\quad \dots \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_b dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p_b'} = \\ &= N \cdot \frac{1}{\int \mu_1 \mu_2 \dots \mu_b} (E - V)^{b/2-1} dp_1 dp_2 \dots dp_b \iint \dots \\ &\quad \dots \frac{1}{\int \mu_1 \mu_2 \dots \mu_b} (E - V)^{\frac{b}{2}-1} dp_1 dp_2 \dots dp_b \end{aligned} \quad (5)$$

(см. Максвелл, формула (41) [4]).

Перейдем теперь к определению одного из самых важных понятий, а именно, к понятию энергии, сообщенной извне при переходе от некоторого определенного состояния к бесконечно близкому состоянию. Пусть $\delta_1 Q$ будет энергия, сообщенная dN системе, $d\delta Q$ — энергия, сообщенная dN системам, а δQ — энергия, сообщенная всем N системам. Если все координаты p и s в варьированном состоянии имеют те же значения, что и в первоначальном, то, очевидно, сообщенная извне энергия равна приращению живой силы δL ; так как не имело места никакое изменение положения, то вся сообщенная энергия должна принять форму живой силы. Если, напротив, в варьированном состоянии изменились бы также и значения координат, то без подведения энергии извне живая сила увеличилась бы на работу δA , совершенную при этом изменении координат. Полное приращение живой силы δL поэтому равно сумме сообщенной извне живой силы $\delta_1 Q$ и δA , полученной посредством совершения работы. Таким образом, имеем

$$\delta_1 Q = \delta L - \delta A. \quad (6)$$

Согласно уравнению (4) имеем $\delta L = \delta(E - V)$. Чтобы определить δA , мы всегда будем выполнять варьирование так, что быстро меняющиеся координаты p будут считаться не подлежащими варьированию, т. е. мы будем всегда сравнивать состояние варьированное с первоначальным состоянием такой системы, для которой быстро меняющиеся координаты имеют в точности те же самые значения. Если s не являются истинными координатами, а просто входящими в силовую функцию V параметрами, то с каждым варьированным состоянием сравнивается такое неварьированное, в котором все координаты имеют те же самые значения. Поэтому $\delta A = 0$, и энергия, сообщенная каждой из систем, имеет значение

$$\delta_1 Q = \delta L = \delta(E - V).$$

Так как эта величина обладает одним и тем же значением для всех dN систем, то $d\delta Q = dN\delta(E - V)$, и энергия, сообщенная всем N системам, равна

$$\delta Q = \int dN\delta(E - V).$$

Если же среди s присутствуют также и истинные координаты, которые определяют пространственное положение частей системы и поэтому присутствуют также в коэффициентах μ , то в варьированном состоянии именно координаты p имеют те же самые значения, что и в сравниваемом с ним неварьированном состоянии, но не координаты s . Благодаря изменению последних координат, следовательно, совершается работа, которая состоит из двух частей: 1) той работы, которая совершается силами, определенными с помощью силовой функции V ; приращение живой силы системы, вызванное ею, равно

$$- \sum_{k=1}^{k=a} \frac{\partial V}{\partial s_k} \delta s_k,$$

и 2) той работы, которая совершается лагранжевыми силами, обеспечивающими постоянство координат s . Последняя работа дает живую силу

$$\sum_{k=1}^{k=a} \left(\frac{\partial V}{\partial s_k} + \frac{\partial L}{\partial s_k} \right) \delta s_k = \sum_{k=1}^{k=a} \left(\frac{\partial V}{\partial s_k} + \sum_{h=1}^{h=b} \frac{q_h^2}{2} \frac{\partial \mu_h}{\partial s_k} \right) \delta s_k,$$

так как лагранжева сила, которая препятствует увеличению s_k , обладает значением $-\partial V/\partial s_k - \partial L/\partial s_k$. Полное значение δA поэтому равно

$$\sum_{k=1}^{k=a} \sum_{h=1}^{h=b} \frac{q_h^2}{2} \frac{\partial \mu_h}{\partial s_k} \delta s_k = \sum_{h=1}^{h=b} \frac{q_h^2}{2} \delta \mu_h,$$

если δ обозначает полное приращение, возникающее при сохраняющихся постоянными p благодаря медленному изменению s и E . Таким образом,

$$\delta_1 Q = \delta(E - V) - \delta A = \delta(E - V) - \sum_{h=1}^{h=b} \frac{q_h^2}{2} \delta \mu_h.$$

Для того чтобы определить отсюда $d\delta Q$, мы должны умножить это выражение на значение $d\mathfrak{M}$, задаваемое уравнением (3), и проинтегрировать по всем возможным значениям q . При этом следует иметь в виду, что $E - V$ не является функцией q и что, кроме того,

$$\frac{\mu_h}{2} \iint \dots \frac{q_h^2 dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p_b'} / \iint \dots \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_{b-1}}{p_b'}$$

представляет собой не что иное, как среднее значение $\mu_h q_h^2/2$, которое для всех q является одним и тем же и равно $(E - V)/b$ (ср. Максвелл, формула (52) [5]). Поэтому

$$d\delta Q = dN \left[\delta(E - V) - \frac{1}{b} (E - V) \sum_{h=1}^{h=b} \frac{\delta \mu_h}{\mu_h} \right].$$

Таким образом, энергия, сообщенная совокупности всех систем, равна

$$\begin{aligned} \delta Q &= \frac{2N}{b} \frac{\iint \dots \left[\frac{b}{2} \delta(E - V) - \frac{1}{2} (E - V) \sum_{h=1}^{h=b} \frac{\delta \mu_h}{\mu_h} \right] \frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}{\iint \dots \frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b} = \\ &= \frac{2N}{b} \frac{\delta \iint \dots \frac{(E - V)^{b/2}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}{\iint \dots \frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}. \end{aligned}$$

Возможная вариация границ не приводит к вариации определенного интеграла, так как подинтегральная функция на границах обращается в нуль (если она там вообще допускает вариацию). Если некоторая переменная (как, например, при увеличении угла на 2π) повторяет свои значения, то вариация границ в собственном смысле не существует, и можно сказать, что члены, возникающие благодаря варьированию верхней и нижней границ, уничтожаются. Так как живая сила всех N систем, взятых вместе, имеет значение

$$T = N \frac{\iint \dots \frac{(E - V)^{b/2}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}{\iint \dots \frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b},$$

то можно также написать

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{2}{b} \delta \log \text{nat} \iint \dots \frac{(E - V)^{b/2}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b,$$

что доказывает искомую формулу в ее полной общности. Если некоторая система движется в течение очень большого промежутка времени t и если dt представляет собой ту долю этого времени t , в течение которой координаты лежат между границами (1), то

$$dt = t \frac{\frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}{\iint \dots \frac{(E - V)^{b/2-1}}{\sqrt{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_b}} dp_1 dp_2 \dots dp_b}.$$

Таким образом, все зависит от некоторой единственной переменной p , которая по истечении некоторого конечного времени t (периода колебаний) снова принимает то же значение, так что

$$t = \int \frac{dp}{2 \sqrt{\mu} \sqrt{E - V}}, \quad \delta Q = 2T \log \text{nat} (Tt).$$

Наглядным примером могут служить две материальные точки с массами m и μ , движущиеся по окружности на медленно изменяющихся расстояниях r и ρ от двух фиксированных центров и с также медленно меняющимися угловыми скоростями ω и ω . Здесь $r = s_1$, $\rho = s_2$, $\omega = p_1'$, $\omega = p_2'$. Будет иметься N пар точек, где представлены все возможные пары значений ω и ω , для которых

$$\frac{mr^2\omega^2}{2} + \frac{\mu\rho^2\omega^2}{2}$$

имеет требуемое значение E полной энергии. Конечно, в этом примере все же не выполняется условие, что свойства каждой отдельной пары

точек не зависят от ее начальных условий, вследствие чего доказанная теорема здесь справедлива только для среднего значения по всем направлениям точек, но не для значений, относящихся к какой-то отдельной паре точек.

О РАВНОВЕСИИ ЖИВОЙ СИЛЫ МЕЖДУ ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ И ВРАЩАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ МОЛЕКУЛ ГАЗА * [1]

Результаты, которые были получены Максвеллом и мною по поводу равновесия живой силы, без сомнения, можно использовать для теории газов, применив их к частным случаям, в которых природа вещей позволяет полностью провести вычисления. Г-ну Бернсайд [2] принадлежит заслуга исследования одного довольно общего относящегося сюда случая¹. Окончательный результат, к которому он пришел, правда, противоречит общей теореме, согласно которой средняя живая сила для каждой степени свободы должна быть одной и той же. Но это противоречие возникает только потому, что он пренебрег бесконечно малыми того же порядка величины, что и главные члены, предположив, что смещение центра тяжести молекул относительно геометрического центра не влияет на частоту соударений. При точном учете этого обстоятельства приведенный г-ном Бернсайдом пример скорее находится в полном соответствии с упомянутой общей теоремой и хорошо подходит для ее наглядного разъяснения и проверки.

Целью настоящей статьи и будет показать это; кроме того, будет выполнен расчет и для гораздо более общих случаев, где он приводит к аналогичным результатам.

§ 1 Прежде всего мы точно рассмотрим случай, предложенный г-ном Бернсайдом. Пусть молекулы газа являются абсолютно упругими, бесконечно мало деформируемыми шарами диаметра δ , масса которых, однако, распределена внутри них неравномерно, так что центр тяжести не совпадает с центром шара и молекулы обладают относительно него тремя главными моментами инерции A, B, C . Как и у г-на Бернсайда, s обозначает длину отрезка прямой, проведенной от центра молекулы до ее центра тяжести. Представим себе три прямые, проходящие через центр каждой молекулы, «подвижные оси» молекулы, параллельные трем главным осям инерции центра тяжести, выберем произвольно их направления так, что при циклической перестановке они образуют конгруэнтный телесный угол, косинусы углов, которые прямая s образует с подвижными осями, пусть будут α, β, γ . Теперь представим себе жестко связанный и движущийся вместе с некоторой определенной молекулой M концентрический шар радиуса δ . Проведем выходящую из его

* Verh. Ber., 1888, Bd. 13, S. 1395—1408. Пер. Н. С. Алексеева и М. Д. Стельмах.

¹ Edinb. Trans., 18 Juli, 1887. (Примеч. Л. Больцмана.)

центра O прямую G , которая образует с подвижными осями OA , OB , OC углы, косинусы которых равны

$$l = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad m = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad n = \cos \vartheta.$$

Если мы увеличим ϑ и φ соответственно на $d\vartheta$ и $d\varphi$, то эта прямая выделит из шара радиуса δ элемент поверхности площадью $df = \delta^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, жестко связанный с молекулой M , вместе с которой он движется. Все остальные молекулы, центры которых O' достигли этого элемента поверхности, соударяются с M таким образом, что прямая G в момент соударения является линией центров и, следовательно, центральная линия в момент столкновения имеет положение относительно подвижных осей молекулы M , которое определяется тем, что ϑ и φ лежат соответственно между границами ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, φ и $\varphi + d\varphi$, что мы будем называть условием 4. Мы выделим из всех этих молекул только те, для которых выполняются следующие условия.

1. Углы ϑ' и φ' должны лежать соответственно между границами ϑ' и $\vartheta' + d\vartheta'$, φ' и $\varphi' + d\varphi'$. При этом пусть $l' = \sin \vartheta' \cos \varphi'$, $m' = \sin \vartheta' \sin \varphi'$, $n' = \cos \vartheta'$ будут косинусы углов, которые центральная линия $O'O$, т. е. линия, направленная противоположно прямой G , образует с подвижными осями $O'A'$, $O'B'$, $O'C'$ второй молекулы в момент соударения.

2. Угловые скорости вращения второй молекулы вокруг трех главных осей инерции, проходящих через ее центр тяжести S' , должны лежать между ω_1' и $\omega_1' + d\omega_1'$, ω_2' и $\omega_2' + d\omega_2'$, ω_3' и $\omega_3' + d\omega_3'$.

3. Компоненты поступательного движения центра тяжести S' в направлении $O'O$ и в двух перпендикулярных данному направлению должны лежать между границами u' и $u' + du'$, v' и $v' + dv'$, w' и $w' + dw'$.

Пусть u — компонента скорости центра тяжести S молекулы M в направлении G или OO' , которая переносится также на жестко связанный с ним элемент площади df , и σ — компонента скорости по указанному направлению; df имеет эту скорость благодаря вращению M . Далее, пусть σ' — компонента скорости в направлении $O'O$, которой обладает O' вследствие вращения второй молекулы и к которой добавляется еще поступательная скорость u' второй молекулы. Частота соударений зависит, очевидно, только от относительной скорости; следовательно, она была бы такой же, если бы df двигалась со скоростью $u + u' + \sigma + \sigma'$ в направлении OO' , а центры соударяющихся молекул покоились бы. Но тогда элемент df в течение очень короткого промежутка времени τ прошел бы цилиндр объема $dq = df\tau(u + u' + \sigma + \sigma')$. Вообще в единице объема должны находиться в среднем центры N молекул. Предположим вместе с Бернсайдом доказанным, что в среднем

$$dN_1 = \int \frac{h^3}{\pi^3} N \exp[-k(u'^2 + v'^2 + w'^2)] du' dv' dw'$$

этих молекул удовлетворяют третьему из приведенных выше условий и что из них

$$dN_2 = dN_1 \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{\pi^3}} \exp(-k_1 \omega_1'^2 - k_2 \omega_2'^2 - k_3 \omega_3'^2) d\omega_1' d\omega_2' d\omega_3'$$

удовлетворяют также еще и второму из указанных условий. Эти dN_2 молекул имеют все возможные положения в пространстве. Число тех из них, положение которых ограничено еще и условием 1, составляет

$$dN_3 = \frac{1}{4\pi} dN_2 \sin \vartheta' d\vartheta' dq'.$$

Так как это число молекул в единице объема, то в объеме dq будут находиться

$$dN_4 = dN_3 dq$$

молекул, которые удовлетворяют условиям 1—3. С ними со всеми молекула M сталкивается в течение времени τ таким образом, что выполняются условия 1—3 и условие 4. При условиях, бесконечно мало отличающихся от условий для молекулы M , находятся все те молекулы, для которых выполняется условие 5. Компоненты скорости центра тяжести в направлении OO' и в двух перпендикулярных этому направлению лежат между границами u и $u+du$, v и $v+dv$, w и $w+d\omega$.

6. Угловые скорости вращения вокруг трех неподвижных осей OA , OB , OC этих молекул лежат между границами ω_1 и $\omega_1+d\omega_1$, ω_2 и $\omega_2+d\omega_2$, ω_3 и $\omega_3+d\omega_3$.

Число всех молекул, удовлетворяющих условиям 5 и 6, в единице объема равно

$$dN_5 = N \int \sqrt{\frac{h^3 k_1 k_2 k_3}{\pi^6}} \exp[-h(u^2 + v^2 + w^2) - k_1 \omega_1^2 - k_2 \omega_2^2 - k_3 \omega_3^2] \times \\ \times du dv d\omega d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3;$$

число вообще всех соударений, которые происходят в единице объема в единицу времени таким образом, что при этом выполняются условия 1—6, равно

$$dN_6 = dN_4 dN_5 : \tau.$$

Если мы обозначим $u+u'$ через λ , $\sigma+\sigma'$ — через μ ,

$$\exp[-h(u^2 + v^2 + w^2 + u'^2 + v'^2 + w'^2) - k_1(\omega_1^2 + \omega_1'^2) - \\ - k_2(\omega_2^2 + \omega_2'^2) - k_3(\omega_3^2 + \omega_3'^2)]$$

через v , то

$$dN_6 = N^2 \frac{h^3 k_1 k_2 k_3}{4\pi^7} v (\lambda + \mu) du dv d\omega du' dv' d\omega' \times \\ \times d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 d\omega_1' d\omega_2' d\omega_3' \sin \vartheta \sin \vartheta' d\vartheta d\vartheta' dq dq'.$$

Это выражение, проинтегрированное по всем возможным значениям содержащихся в нем переменных, которые не делают $\lambda+\mu$ отрицательным, дает значение Z . Оно равно тогда удвоенному количеству соударений, которые вообще происходят в единице объема в единицу времени, или N -кратному числу соударений, которое в среднем испытывает молекула в единицу времени. Прежде чем проводить интегрирование, необходимо определить еще σ и σ' . Угловая скорость молекулы M относи-

тельно оси, проведенной через центр тяжести S перпендикулярно плоскости $O'S$, равна .

$$\omega_4 = (p\omega_1 + q\omega_2 + r\omega_3)/s \text{ н.е.}$$

Здесь $p = n\beta - m\gamma$, $q = l\gamma - n\alpha$, $r = m\alpha - l\gamma$; $\sin \varepsilon = \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$ — синус угла $O'S$.

Придадим величине ω_4 положительный знак, если вращение происходит от положительной оси OC к положительной оси OB , откуда циклической перестановкой получаются знаки ω_2 и ω_3 . Тогда, если вращение происходит в том же самом смысле, в каком OO' кратчайшим путем совмещается с OS , числитель ω_4 будет положительным, в противном случае — отрицательным. Следовательно, если мы примем $\sin \varepsilon$ в первом случае положительным, а в последнем — отрицательным, то ω_4 всякий раз будет положительным. Скорость любой точки P прямой OO' , жестко связанной с молекулой M , вследствие вращения молекулы относительно центра тяжести равна $\omega_4 SP$, а ее компонента σ в направлении OO' равна $\omega_4 SP \sin SPO$; она будет положительна или отрицательна при тех же условиях, при которых согласно нашей договоренности $\sin \varepsilon$ положителен или отрицателен.

Благодаря тому что $SP \sin SPO = c \sin \varepsilon$,

$$\sigma = c \omega_4 \sin \varepsilon = c(p\omega_1 + q\omega_2 + r\omega_3).$$

Это выражение имеет одно и то же значение для всех точек прямой OO' , следовательно, также и для точки O' , для которой оно переходит в величину, уже обозначенную ранее через σ . Если мы, напротив, представим себе прямую $O'O$ жестко связанной со второй молекулой, то для компоненты скорости, которую имеет каждая точка этой прямой и, следовательно, также точка O' в направлении $O'O$ вследствие вращательного движения второй молекулы относительно центра тяжести, получается выражение

$$\sigma' = (p'\omega_1' + q'\omega_2' + r'\omega_3') c.$$

Буквы со штрихами имеют здесь для второй молекулы совершенно аналогичное значение, как и буквы без штрихов для первой молекулы. Для абсолютной величины, на которую благодаря соударению увеличилась полная живая сила поступательного движения центра тяжести обеих молекул вследствие того, что это соударение уменьшило для обеих молекул вращательное движение относительно центра тяжести, уже Бернсайд в цитированной статье нашел выражение

$$T = \frac{2}{(2 + c^2 K)^2} (\lambda + \mu) (2\mu - c^2 K \lambda),$$

где

$$K = \frac{p^2 + P^2}{A} + \frac{q^2 + Q^2}{B} + \frac{r^2 + R^2}{C}.$$

У Бернсайда вместо употребленных здесь p' , q' , r' фигурируют буквы P , Q , R . Живая сила, соответствующая вращательному движению, ко-

торая в единицу времени и в единице объема в среднем переходит . поступательное движение, равна

$$\bar{T} = \int T dN_6 / Z,$$

где $Z = \int dN_6$.

Интегрирования по v, w, v' и w' могут быть проведены просто от $-\infty$ до $+\infty$. Если, кроме того, мы положим

$$\begin{aligned} cp \omega_1 &= x_1, & cq \omega_2 &= x_2, & cr \omega_3 &= x_3, \\ cp' \omega_1' &= x_4, & cq' \omega_2' &= x_5, & cr' \omega_3' &= x_6, \\ a_1 &= k_1/c^2 p^2, & a_2 &= k_2/c^2 q^2, & a_3 &= k_3/c^2 r^2, \\ a_4 &= k_1/c^2 p'^2, & a_5 &= k_2/c^2 q'^2, & a_6 &= k_3/c^2 r'^2, \end{aligned}$$

то

$$Z\bar{T} = \int T dN_7, \quad Z = \int dN_7,$$

где

$$dN_7 = N^2 \frac{hk_1 k_2 k_3 \delta^2}{4\pi^5 c^6 p q r p' q' r'} v_1(\mu) du du' dx_1 dx_2 \dots dx_6 \sin \alpha \sin \beta' d\alpha d\beta' d\varphi d\varphi',$$

$$v_1 = \exp[-h(u^2 - u'^2) - a_1 x_1^2 - \dots - a_6 x_6^2], \quad \mu = x_1 + x_2 + \dots + x_6.$$

Продолжение интегрирования можно провести по следующим общим формулам. Пусть

$$\int \dots \exp[-(a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + \dots + a_{n+1} x_{n+1}^2)] f dx_1 dx_2 \dots dx_{n+1} = J,$$

где f должна быть функцией только суммы $x_1 + x_2 + \dots + x_{n+1}$ и интегрирование выполняется по всем значениям, для которых эта сумма равна или больше некоторой заданной величины ρ . Положим

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{n+1} = z, \quad x_2 + x_3 + \dots + x_n = y_2, \quad x_3 + x_4 + \dots + x_n = y_3; \dots$$

$$a_{n+1} = b_1, \quad \frac{1}{a_{n+1}} + \frac{1}{a_1} = \frac{1}{b_2}, \quad \frac{1}{a_{n+1}} + \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{b_3}, \dots$$

Тогда

$$\begin{aligned} J &= \int \dots \exp[-a_1 x_1^2 - a_n x_n^2 - b_1 (z - y_2 - x_1)^2] f dx_1 \dots dx_n dz = \\ &= \iint \dots \exp \left\{ - (a_1 + b_1) \left[x_1 - \frac{b_1}{a_1 + b_1} (z - y_2) \right]^2 - b_2 (z - y_2)^2 - \right. \\ &\quad \left. - a_2 x_2^2 - \dots - a_n x_n^2 \right\} f dx_1 \dots dx_n dz = \int \frac{\pi}{a_1 + b_1} \times \\ &\times \int \dots \exp[-a_2 x_2^2 - \dots - a_n x_n^2 - b_2 (z - y_2 - x_2)^2] f dx_2 \dots dx_n dz = \\ &= \sqrt{\frac{\pi^2}{(a_1 + b_1)(a_2 + b_2) \dots}} \int \dots \exp[-a_3 x_3^2 - \dots - a_n x_n^2 - b_3 (z - y_4 - x_3)^2] \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \times f dx_3 \dots dx_n dz = \dots &= \sqrt[n]{\frac{\pi^n}{(a_1 + b_1)(a_2 + b_2) \dots (a_n + b_n)}} \int_0^\infty e^{-h_{n-1} z^2} f dz = \\ &= \sqrt[n]{\frac{\pi^n}{a_1 a_2 \dots a_{n+1} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \dots + \frac{1}{a_{n+1}} \right)}} \times \\ &\quad \times \int_0^\infty f(z) \exp \left(- \frac{z^2}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \dots + \frac{1}{a_{n+1}}} \right) dz. \end{aligned}$$

Согласно этой формуле мы прежде всего можем свести интегрирование по u и u' к одному и получить

$$\iint \psi(\lambda) e^{-h(u^2 + u'^2)} du du' = \sqrt{\frac{\pi}{2h}} \int \varphi(\lambda) e^{-\frac{h}{2} \lambda^2} d\lambda,$$

затем можно собрать интегрирования по x , что дает одно-единственное

$$\iint \dots \psi(\mu) e^{-a_1 x_1^2 - \dots - a_6 x_6^2} dx_1 \dots dx_6 = \frac{c^5 p q r p' q' r'}{k_1 k_2 k_3} \sqrt{\frac{\pi^5}{L}} \int \psi(\mu) e^{-\mu^2 / L} d\mu,$$

где

$$L = \frac{p^2 + p'^2}{k_1} + \frac{q^2 + q'^2}{k_2} + \frac{r^2 + r'^2}{k_3}.$$

Следовательно, если мы положим

$$H = \iint T \exp \left(- \frac{h}{2} \lambda^2 - \frac{\mu^2}{c^2 L} \right) (\lambda + \mu) d\lambda d\mu,$$

$$H_1 = \iint \exp \left(- \frac{h}{2} \lambda^2 - \frac{\mu^2}{c^2 L} \right) (\lambda - \mu) d\lambda d\mu,$$

то будет

$$Z\bar{T} = \frac{N^2 \delta^2}{4\pi^2 c} \sqrt{\frac{h}{2}} \iiint \frac{H}{V\bar{L}} \sin \theta \sin \theta' d\lambda d\mu d\varphi d\varphi',$$

$$Z = \frac{N^2 \delta^2}{4\pi^2 c} \sqrt{\frac{h}{2}} \iiint \frac{H_1}{V\bar{L}} \sin \theta \sin \theta' d\lambda d\mu d\varphi d\varphi'.$$

Нетрудно найти (удобнее всего, применяя полученную ранее формулу для J для сведения к более простому интегралу)

$$i = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-x}^{\infty} dy e^{-(ax^2 + by^2)} (x + y) = \sqrt{\frac{\pi(a+b)}{2ab}},$$

$$i_1 = \iint dx dy e^{-(ax^2 + by^2)} (x + y)^3 = \sqrt{\pi(a+b)} \frac{a+b}{2a^2b^2} - \frac{i(a+b)}{ab}.$$

Дифференцирование первого интеграла сначала по a , а затем по b дает

$$i_2 = \iint dx dy e^{-(ax^2 + by^2)} x^2 (x + y) = \frac{i(a - 2b)}{2a(a + b)},$$

$$i_3 = \iint dx dy e^{-(ax^2 + by^2)} y^2 (x + y) = \frac{i(2a - b)}{2b(a + b)}.$$

Из последних трех интегралов еще следует

$$i_4 = \iint dx dy e^{-(ax^2 + by^2)} xy (x + y) = \frac{i}{2(a + b)}.$$

До сих пор нигде не предполагалось, что c очень мало.

Если теперь мы сделаем это предположение, то μ будет мало по сравнению с λ , откуда

$$T = \lambda\mu + \mu^2 - \frac{c^2}{2} K \lambda^2.$$

Следовательно, H распадается на три интеграла вида i_2 , i_3 и i_4 , причем

$$a = h/2, \quad b = 1/c^2 L.$$

Так как c очень мало, то величиной a можно пренебречь по сравнению с b ; таким образом

$$i_1 = i_3 = c^2 L i/2, \quad i_2 = 2i/h;$$

поэтому

$$H = c^2 H_1 \left(L - \frac{K}{h} \right).$$

Когда вообще $hL = K$, то H , а следовательно, и T , конечно, обращаются в нуль; таким образом,

$$h = \frac{k_1}{A} - \frac{k_2}{B} = \frac{k_3}{C},$$

когда полная живая сила поступательного движения равна полной живой силе вращательного движения. Впрочем, легко убедиться, что то же самое также справедливо, если c не предполагают малым. Тогда

$$T = \frac{4}{(2 + c^2 K)^2} \left(\lambda\mu + \mu^2 - \frac{c^2}{2} K \lambda^2 - \frac{c^2}{2} K \lambda\mu \right),$$

откуда

$$H = H_1 \frac{2}{(2 + c^2 K)^2} \frac{1}{ab(a + b)} \left[ab \left(1 - \frac{c^2 K}{2} \right) - 2a^2 - ab - \frac{c^2 K}{2} (ab - 2b^2) \right],$$

что в силу

$$a = h/2, \quad b = 1/c^2 L = h/c^2 K$$

также обращается в нуль.

Число соударений, которые в среднем претерпевает молекула в единицу времени, равно

$$\frac{Z}{N} = \frac{N\delta^2}{4\sqrt{2h\pi^3}} \int_0^\pi d\vartheta \int_0^\pi d\vartheta' \int_0^\pi d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \sin\vartheta \sin\vartheta' \sqrt{1 + \frac{hc^2L}{2}}.$$

Интегрирование выполняется очень легко, если c рассматривать как очень малое, тогда

$$\frac{Z}{N} = N\delta^2 \sqrt{\frac{8\pi}{h}} \left[1 + \frac{c^2}{6} \left(\frac{1-\alpha^2}{A} + \frac{1-\beta^2}{B} + \frac{1-\gamma^2}{C} \right) \right],$$

где $1-\alpha^2$, $1-\beta^2$, $1-\gamma^2$ — квадраты синусов углов, которые c образует с главными осями инерции. Общее число столкновений изменяется, следовательно, только на малую величину порядка c^2 ; число же соударений, которые происходят при некоторых определенных характеристиках поступательного и вращательного движения молекулы при определенных углах, изменяется на величину порядка c сравнительно с главным членом, коль скоро c изменяется по абсолютной величине в пределах того же порядка малости.

§ 2. Теперь мы перейдем к более общему случаю, когда молекулы являются твердыми абсолютно упругими телами произвольной формы. При этом мы предположим только, что их наружная поверхность всегда является выпуклой и нигде не содержит точек заострения или острых углов. Сначала мы рассмотрим некоторую определенную молекулу M . На ее поверхности построим бесконечно малый прямоугольник DEE_1K , стороны которого $p=DE$ и $p_1=DE_1$ должны быть параллельны направлениям главной кривизны в соответствующих точках. Прежде всего зададим вопрос, сколько молекул (M') соударяются с молекулой M таким образом, что точка их соприкосновения лежит в рассматриваемом элементе поверхности площадью $d\mathfrak{f}=pp_1$ и что в момент удара пространственная ориентация второй молекулы является полностью заданной. Пусть молекула M' сначала касается прямоугольника в вершине D ; далее пусть она перемещается, сохраняя свою ориентацию, пока не коснется соседней вершины E ; точка, с которой она первоначально соприкасалась (P), должна при этом попасть в точку F . Если провести через E плоскость, параллельную плоскости касания в точке D , то поверхность второй молекулы пересечет ее по эллипсу. Пусть ζ — расстояние центра эллипса F' от F ; прямая FF' перпендикулярна плоскости эллипса. Точно так же пусть $\varepsilon=DD'$ представляет собой перпендикуляр, опущенный из D на эту плоскость. Пусть a и b — полуоси этого эллипса; первая образует с касательной, проведенной к эллипсу в точке E , угол α , $I'N$ — перпендикуляр, опущенный из F' на эту касательную. Общая касательная плоскость обеих молекул пересекает продолжение обеих прямых DD' и FF' в D'' и соответственно в F'' , тогда $FF'' : DD'' = NF' : DE$, или, так как $2\varepsilon=DD''$, $2\zeta=FF''$, то, следовательно,

$$\zeta : \varepsilon = NF' : DE.$$

Согласно известным свойствам эллипса

$$NF' = \sqrt{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha},$$

$$NE = \sqrt{EF'^2 - NF'^2} = \frac{(a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha}{\sqrt{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha}}.$$

Передвинем снова вторую молекулу из положения, где она касалась D , в положение, где она касается E_1 , — другой соседней с D вершины прямоугольника DE_1K ; первоначальная точка касания перемещается при этом в F_1 . Проходящая через E и E_1 плоскость, параллельная касательной плоскости молекулы M в точке D , пересекает теперь поверхность молекулы по эллипсу, который подобен прежнему и расположен аналогично ему; центр этого эллипса мы обозначим через F_1' , для него должны быть справедливы те же соотношения, что и для первого эллипса, только с прибавлением индекса 1. Для последнего эллипса вместо α появляется $90^\circ - \alpha$ и получается

$$N_1 F_1' = \sqrt{a_1^2 \sin^2 \alpha + b_1^2 \cos^2 \alpha},$$

$$N_1 E_1 = \frac{(a_1^2 - b_1^2) \sin \alpha \cos \alpha}{\sqrt{a_1^2 \sin^2 \alpha + b_1^2 \cos^2 \alpha}},$$

$$\xi_1 : \varepsilon_1 = N_1 F_1' : DE_1.$$

Если мы представим себе теперь, что обеим молекулам к движению, которым они уже обладали, добавлена такая общая скорость, что точка P второй молекулы оказывается покоящейся, а также представим себе параллелограмм $D'I'F_1'G$ (который определяется тремя уже определенными вершинами D , F' и F_1'), жестко связанный и движущийся совместно с воображаемой в этом состоянии движущейся молекулой M , и обозначим через $\lambda + \mu$ компоненту скорости этого параллелограмма, перпендикулярную его плоскости, через $d\varphi$ — площадь параллелограмма и через $dv = (\lambda + \mu)\tau d\varphi$ — объем, который он описывает за время τ , то молекула M столкнется за время τ со всеми теми молекулами M' , для которых точка P лежит в dv . Так как все молекулы M' имеют параллельную ориентацию, то число этих молекул будет равно числу тех, чьи центры тяжести лежат внутри пространства объема dv .

Два радиуса главной кривизны молекулы M равны $R = p^2 : \varepsilon$ и $R_1 = p_1^2 : \varepsilon_1$, для молекулы M' в точке P они равны

$$S = a^2 : \xi = a_1^2 : \xi_1, \quad S_1 = b^2 : \xi = b_1^2 : \xi_1,$$

следовательно, согласно вышеупомянутым пропорциям

$$S = a^2 p / \varepsilon N F' = a^2 R / p N F' = a_1^2 R_1 / p_1 N_1 F_1'$$

и так же

$$S_1 = b^2 R / p N F' = b_1^2 R_1 / p_1 N_1 F_1'.$$

Далее

$$\begin{aligned}
 d\varphi &= \left| \begin{array}{cc} p + \frac{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha}{NF'} & \frac{(a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha}{NF'} \\ \frac{(a_1^2 - b_1^2) \sin \alpha \cos \alpha}{N_1 F_1'} & p_1 + \frac{a_1^2 \sin^2 \alpha + b_1^2 \cos^2 \alpha}{N_1 F_1'} \end{array} \right| = \\
 &= \frac{pp_1}{RR_1} \left| \begin{array}{cc} R \cdot (S \cos^2 \alpha + S_1 \sin^2 \alpha) & (S - S_1) \sin \alpha \cos \alpha \\ (S - S_1) \sin \alpha \cos \alpha & R_1 + (S \sin^2 \alpha + S_1 \cos^2 \alpha) \end{array} \right| = \\
 &= \frac{pp_1}{RR_1} (RR_1 + RS \sin^2 \alpha + RS_1 \cos^2 \alpha + R_1 S \cos^2 \alpha + R_1 S_1 \sin^2 \alpha + SS_1).
 \end{aligned}$$

Так как для всех возможных значений α взаимодействие молекул, а следовательно, также и весь обмен скоростями остается тем же самым, то мы можем проинтегрировать это выражение по α от нуля до 2π и разделить на 2π , что даст

$$\Omega \frac{pp_1}{RR_1} = \frac{pp_1}{RR_1} \left(\frac{(R + S)(R_1 + S) + (R + S_1)(R_1 + S)}{2} \right).$$

Число $(p/R)(p_1/R_1)$ есть не что иное, как телесный угол, образованный нормалью, проведенными в различных точках прямоугольника DEE_1K , на поверхности молекулы M . Если, как и ранее, мы определим положение нормалей относительно трех главных осей инерции молекулы M с помощью двух полярных углов ϑ и φ , то будет

$$\frac{p}{R_1} \frac{p_1}{R_1} = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

следовательно,

$$dv = (\lambda + \mu) \tau \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \Omega.$$

Все молекулы M' , центры тяжести которых лежат в одном из элементов объема одинаковой величины, сталкиваются в течение времени τ с молекулой M таким образом, что ϑ и φ лежат между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ и φ и $\varphi + d\varphi$. В таком элементе объема находятся $dN_3 dv$ молекул M' , для которых переменные лежат между границами, определяемыми указанными дифференциалами, причем dN_3 имеет тот же самый смысл, что и ранее. Так как эти границы всегда являются бесконечно узкими и не зависящими от $d\vartheta$ и $d\varphi$, то мы можем принять, что все они имеют параллельное положение. Если мы умножим выражение $dN_3 dv$ еще на dN_5 , которое имеет тот же самый смысл, что и ранее, и разделим на τ , то получим выражение, которое полностью совпадает с выражением, обозначенным ранее через dN_6 и имеет тот же смысл, за исключением того, что вместо δ^2 появилась величина, обозначенная через Ω . Совершенно тот же смысл имеет λ , u , v , w , а также ω ; в дальнейших формулах для $\mu = \sigma + \sigma'$ под p , q , r следует понимать направляющие косинусы плоскости, которая содержит центр тяжести и линию удара (общую нормаль молекул в момент соударения) относительно подвижных осей, а под s — расстояние центра тяжести от линии удара. При таком изме-

ненном смысле букв p, q, r, P, Q, R формулы Тэта для превращения поступательного движения во вращательное справедливы без дальнейших модификаций, и, следовательно, справедливы также найденные здесь итоговые формулы, в которых, естественно, нужно еще подставить Ω вместо δ^2 . Интегрирование по углам может быть проведено, естественно, только если задана форма молекулы. Интегрирование же по u, v, w и ω может быть проведено точно так же, как и ранее, поскольку Ω содержит только углы. Таким образом, для равновесия между поступательным и вращательным движениями имеет место то же самое условие, что и ранее. Для числа соударений, которые испытывает молекула в единицу времени, отсюда следует выражение

$$\frac{Z}{N} = \frac{N\delta^2}{4\sqrt{2\pi^3h}} \iint \frac{\Omega ds ds'}{RR_1SS_1} \sqrt{1 + \frac{hc^2}{2} \left(\frac{p^2 + p'^2}{A} + \frac{q^2 + q'^2}{B} + \frac{r^2 + r'^2}{C} \right)},$$

где ds и ds' являются элементами площади соответственно первой и второй молекулы.

§ 3. В задачах такого рода, главная цель которых заключается в наглядном объяснении общей теоремы, я нередко достигал всестороннего понятия о целом благодаря тому, что рассматривал аналогичную задачу движения в плоскости. Здесь я также хочу кратко затронуть соответствующие формулы, которые имеют отношение к движению на плоскости. Пусть в плоскости будут двигаться круги, каждый из которых обладает единичной массой. Пусть c — расстояние центра тяжести S каждого круга от центра O , A — момент инерции круга относительно некоторой оси, проведенной перпендикулярно к его плоскости через центр тяжести. Вообразим себе концентрический круг K двойного радиуса δ , жестко связанный с кругообразной молекулой M , и проведем радиус OO' этого круга, который образует с OS угол ϵ . Молекула, центр которой находится в O' , сталкивается с M таким образом, что OO' является линией центров. Увеличим ϵ на $d\epsilon$ и обозначим через $\delta d\epsilon$ дугу окружности K с центральным углом $d\epsilon$. Из всех молекул, сталкивающихся с молекулой M , мы выделим те (M'), для которых компонента скорости центра тяжести в направлении OO' лежит между u' и $u' + du'$, а в направлении, перпендикулярном этому, — между v' и $v' + dv'$, и, кроме того, для которых прямая, проведенная от O' к центру тяжести S' , образует с OO' угол, который лежит между ϵ' и $\epsilon' + d\epsilon'$, и для которых угловая скорость относительно S' лежит между ω' и $\omega' + d\omega'$. В качестве положительного мы примем то значение угловой скорости, которое переводит OO' кратчайшим путем в $O'S'$. Если u и v — компоненты скорости центра тяжести M в направлении OO' и перпендикулярном ему, а ω — угловая скорость относительно центра тяжести, то дуга $\delta d\epsilon$ в своем относительном движении к центру выделенной молекулы M' за время τ пересечет элемент поверхности площадью

$$df = \tau(\lambda + \mu) \delta d\epsilon,$$

где

$$\lambda = u + u',$$

$$\mu = \omega c \sin \epsilon + \omega' c \sin \epsilon'.$$

Число молекул, находящихся в df и имеющих свойства выделенных молекул, равно

$$dN_1 = \frac{Nh\sqrt{k}}{2\pi^2\sqrt{\pi}} e^{h(u'^2+v'^2)-k\omega'^2} du' dv' d\omega' d\epsilon' df.$$

Если мы еще умножим это выражение на

$$dN_2 = \frac{Nh\sqrt{k}}{\pi\sqrt{\pi}} e^{-h(u^2+v^2)-k\omega^2} du dv d\omega$$

и разделим на t , то получим дифференциал dN_3 , интеграл которого Z , деленный на N , дает число соударений, которое испытывает молекула в единицу времени.

Для абсолютной величины живой силы, перешедшей при соударении из формы вращательного движения в форму поступательного, как и ранее, мы получаем

$$T = \frac{2}{(2+c^2K)^2} (\lambda + \mu) (2\mu - c^2K\lambda),$$

причем теперь

$$K = \frac{\sin^2\epsilon + \sin^2\epsilon'}{A}.$$

Как и раньше, мы можем произвести интегрирование, вводя для ω и ω' подстановку

$$x = \omega c \sin \epsilon \text{ и } x' = \omega' c \sin \epsilon'$$

и интегрируя по этим переменным при постоянных ϵ и ϵ' . Выражение dN_3 после того, как оно будет проинтегрировано еще по v и v' от $-\infty$ до $+\infty$, превращается в

$$dN_4 = \frac{N^2 h k \delta}{2\pi^3 c^2} e^{-h(u^2+u'^2)-p x^2-p' x'^2} \frac{u+u'+x+x'}{\sin \epsilon \sin \epsilon'} du du' dx dx' d\epsilon d\epsilon',$$

где

$$p = k/c^2 \sin^2 \epsilon, \quad p' = k/c^2 \sin^2 \epsilon'.$$

Если вместо u и u' ввести переменные λ и $\mu = u+u'$, а также переменные x и $\mu = x+x'$ вместо x и x' , то после проведения интегрирования по x и u получим

$$dN_5 = \frac{N^2 \delta k \sqrt{2h}}{4\pi^2 c^2 \sqrt{p+p'}} \exp\left(-\frac{h\lambda^2}{2} - \frac{pp'}{p+p'} \mu^2\right) \frac{\lambda + \mu}{\sin \epsilon \sin \epsilon'} d\lambda d\mu d\epsilon d\epsilon'.$$

Согласно найденным выше формулам для i , i_1 , i_2 и i_3 можно провести интегрирование по λ и μ как в $\int T dN_5$, так и в $\int dN_5$. Первый интеграл обращается в нуль точно так же, как в соответствующих задачах движения в пространстве для каждого ϵ и ϵ' , коль скоро $hA=k$, следовательно, живая сила вращательного движения равна половине живой силы всего поступательного движения, что полностью согласуется с моими общими теоремами.

Далее отсюда вытекает

$$Z = \int dN_5 = \frac{N^2 \delta}{2\pi \sqrt{2\pi h}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\epsilon d\epsilon' \sqrt{1 + \frac{c^2 h}{2k} (\sin^2 \epsilon + \sin^2 \epsilon')}.$$

Два первых члена разложения по степеням c^2 дают для Z/N и, следовательно, для числа соударений молекулы в единицу времени следующее значение:

$$N^2 \delta \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \left(1 + \frac{c^2 h}{4k}\right).$$

Если молекулы не имеют круговой формы, то здесь уже из того обстоятельства, что для частоты соударений, кроме положения и движения центра тяжести, а также вращения вокруг него, может иметь значение только форма в непосредственной близости от точки касания, следует, что вместо δ должна появиться сумма радиусов кривизны R и R' обеих молекул в точке их касания. Вместо $c \sin \epsilon$ и $c \sin \epsilon'$ появляются расстояния g и g' центра тяжести от нормали, проведенной в точке касания, в то время как ϵ и ϵ' означают углы между этой нормалью и любым жестко связанным с молекулой направлением, так что, следовательно,

$$d\epsilon = ds/R, \quad d\epsilon' = ds'/R',$$

если ds и ds' — элементы объема молекул. Условие равновесия живой силы является таким же, как и при кругообразных молекулах. Число соударений молекулы в единицу времени равно

$$\frac{N^2}{2\pi \sqrt{2\pi h}} \iint ds ds' \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \sqrt{1 + \frac{h}{2k} (\bar{g}^2 + g'^2)}.$$

Некоторый математический интерес может представлять обсуждение воображаемых молекул, имеющих вид прямоугольников или параллелепипедов.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ * [1]

Как известно, очень легко можно установить, имеют ли два тела одинаковую температуру, приведя их в соприкосновение друг с другом и констатируя, что они находятся в тепловом равновесии. Чтобы констатировать равенство температур, достаточен какой-нибудь произвольный эмпирический термометр. Напротив, температура может быть количественно измерена рациональным образом только с помощью тем-

* Münch. Ber., 1893, Bd. 23, S. 321—328, Wied. Ann. 1894, Bd. 53, S. 948—954. Пер И. С. Алексеева.

пературной шкалы лорда Кельвина¹. После введения этой шкалы температуры двух тел относятся, как количества тепла, которые сообщаются (соответственно отбираются) некоторому промежуточному телу, которое претерпевает простой обратимый круговой процесс, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. Температуру, измеренную таким образом, мы будем называть абсолютной и обозначать через T , в отличие от нее t будет обозначать температуру, измеренную с помощью произвольной эмпирической шкалы. Если для каких-либо тел эмпирическая температура имеет одно и то же значение, то это должно быть справедливо и для абсолютных температур; итак, T может быть только некоторой функцией от t , ее производную мы будем обозначать через T' .

Но так как процессы, происходящие в реальных термодинамических машинах, очень далеки от того, чтобы быть такими простыми обратимыми круговыми процессами, то экспериментальное определение температуры непосредственно применением этого определения невозможно. Уже сам лорд Кельвин использовал свойства различных тел для того, чтобы косвенным образом осуществить вычисление абсолютной температуры. Он показал, что с помощью свойств насыщенных паров различных веществ абсолютная температурная шкала может быть рассчитана в большом интервале значений. Похожий способ применил Липпман [²], он вывел весьма общие уравнения², с помощью которых выполнил вычисление абсолютной температуры по термометру Пикте с серной кислотой. Однако важнейшие попытки косвенно вычислить абсолютную температуру базируются на известных опытах Томсона и Джоуля по изменению температуры газа при расширении без совершения внешней работы. Они были количественно обработаны им самим (цит. соч.) и Похманом³. Несколько другую формулу установил Вайнштейн⁴. На с. 8 своей диссертации он дает выражение для величины, которая согласно нашему обозначению означает $T : T'$; оно зависит только от отношения, в котором находятся давление, объем и эмпирическая температура рассматриваемых тел, исключая одну-единственную входящую в него величину γ . Эта величина γ определяется также из отношения между давлением, объемом и температурой, но не эмпирической, а абсолютной. Так как последнее отношение, естественно, не известно, то для отыскания γ должны быть привлечены определенные гипотезы. Вайнштейн находит для этой величины различные значения в зависимости от того, какое уравнение состояния — Ван-дер-Ваальса или Клаузиуса — положить в основу, и в конце концов останавливается на определенном компромиссе между двумя уравнениями состояния, принимая в качестве наимвероятнейшего значения $\gamma = 2$. Мне, однако, все

¹ *Lord Kelvin* — *Phil. Mag.*, 1848; *Phil. Trans.*, 1854; *El. and Heat.* — *Enc. Brit.*, 1878; *Scient. pap.*, vol. 3, p. 1

² *Lippmann G* — *C. r. Acad. sci. P.*, vol. 95, p. 1058, *J. Phys.*, vol. (2), 3, p. 53, 277.

³ *Jochmann E.* *Beiträge zur Theorie der Gase*. Programm des Kölnischen Realgymnasiums B, 1858; *Schlömilchs Ztschr. Math. Phys.*, Bd. 5, S. 24—39, 96—131

⁴ *Weinstein M.* *Diss. B.*, 1881, *Metronomische Beiträge der kaiserl. Normaleichungskommission*, 1881, N 3.

эти вычисления γ представляются сомнительными, поскольку итоговая формула Вайнштейна после того, как в нее будет подставлено это значение для γ , содержит больше величин, чем может быть найдено из соотношения между давлением, объемом и эмпирической температурой газа.

Приближенное вычисление абсолютной температуры осуществляется, как известно, с помощью предположения, что тяжелый сжимаемый газ приближенно ведет себя как так называемый совершенный или идеальный газ и что для идеального газа давление при постоянном объеме и объем единичного веса при постоянном давлении пропорциональны абсолютной температуре. Поэтому напрашивается мысль, нельзя ли провести вычисление абсолютной температуры, опираясь исключительно на соотношение между объемом, давлением и эмпирической температурой, которое заменяет закон Бойля — Шарля [3] для реальных газов. Действительно, это соотношение возможно с гораздо большей точностью представить посредством эмпирических формул, чем определение удельной теплоемкости или изменений температуры при расширении и т. д.

Поэтому мы с самого начала будем исходить только из отношения между давлением, объемом и эмпирической температурой, а также из двух начал механической теории теплоты. Как известно, по второму началу

$$\frac{T}{T'} = \frac{1}{A \frac{d_p p}{dt}} \frac{d_t Q}{dv},$$

где A — термический эквивалент работы (ккал/430 кгм), dQ — дифференциал подведенного тепла; p — давление, о котором предполагается, что оно является одинаковым на всей поверхности тела и представляет собой единственную внешнюю силу, действующую на тело; v — объем единицы веса, а индексы у знака дифференциала обозначают переменные, которые считаются постоянными при образовании производных. Величина $d_p p/dt$ определяется непосредственно из соотношения между давлением, объемом и эмпирической температурой; для определения же $d_t Q/dv$ требуются, вообще говоря, данные об удельной теплоемкости. Пусть U — внутренняя энергия тела, измеренная в тепловых единицах, а S — его энтропия. Тогда, как известно, для рассматриваемого нами случая

$$dQ = dU + A p dv.$$

Пусть соотношение между давлением, объемом и эмпирической температурой, которое предполагается известным, выражается уравнением

$$p = f(v, t).$$

Положим

$$dS = \frac{dQ}{T} = d \left(s + \frac{A}{T} \int f dv \right),$$

где интегрирование следует понимать как выполняемое только по v при постоянном t . Действительное выполнение дифференцирования дает

$$\frac{dQ}{T} = \frac{A f dv}{T} + A dt \frac{dv}{dt} \left(\frac{1}{T} \int_v f dv \right) + ds;$$

так как это согласно вышеизложенному должно быть равно

$$\frac{dU}{T} + \frac{A f dv}{T},$$

то отсюда следует, если s и t рассматривать как независимые переменные:

$$\partial_t U / \partial s = T; \quad \partial_s U / \partial t = AT \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \int_v f dv \right).$$

Из первого из этих двух уравнений в частных производных следует

$$U = sT + \varphi(t),$$

где $\varphi(t)$ — некоторая пока произвольная функция t . Отсюда

$$d_s U / dt = sT' + \varphi'(t)$$

и, следовательно, согласно второму уравнению в частных производных

$$s = \frac{AT}{T'} \frac{dv}{dt} \left(\frac{1}{T} \int_v f dv \right),$$

где произвольная функция t теперь не записывается в явном виде, так как она, очевидно, подразумевается добавленной к интегралу по v .

Подставив это значение в первоначально заданное выражение dS , без труда получаем

$$dQ = \frac{AT}{T'} \frac{dv}{dt} f dv + AT dt \frac{dv}{dt} \left(\frac{1}{T'} \int_v \frac{dv}{dt} f dv \right).$$

Это уравнение можно вывести также и из известного соотношения

$$dQ = v dt + AT \frac{dv}{dT} dv.$$

Очевидно, что с помощью функций f и T и, следовательно, с помощью соотношения между давлением, объемом и абсолютной температурой dQ определяется с точностью до некоторой произвольной функции температуры, которая, будучи умноженной на dt , добавляется в виде некоторого слагаемого. Иными словами, если это соотношение задано, то можно просто добавить к удельной теплоемкости при постоянном объеме некоторую произвольную функцию температуры как слагаемое. Если же попытаться определить из этого уравнения $d_t Q / dv$ и подставить во введенное вначале уравнение для T'/T , то получится тождество. Таким

образом, мы пришли к выводу, что вычисление абсолютной температуры исключительно из соотношения между давлением, объемом и эмпирической температурой без привлечения данных об удельной теплоемкости или изменении температуры при расширении и т. д. невозможно.

Произвольная функция температуры исключается совершенно, если вычислить разность удельных теплоемкостей γ_p при постоянном давлении и γ_v при постоянном объеме, на что, впрочем, было указано уже лордом Кельвином. Вычисление дает

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{d_p Q}{dt} - \frac{d_v Q}{dt} = - \frac{AT}{T'} \frac{(d_v p/dt)^2}{d_t p/dv}.$$

Таким образом, если принять, что опытами Реньо и Видемана [4] достаточно надежно доказано постоянство $\gamma_p - \gamma_v$ для воздуха и водорода, то из этого следует

$$\log \text{nat } T = \frac{A}{\gamma_p - \gamma_v} \int dt \frac{(d_v p/dt)^2}{d_t p/dv}.$$

Очевидно, однако, что во всяком случае выражение

$$\frac{1}{(\gamma_p - \gamma_v) \frac{d_t p}{dv}} \frac{d_v p}{dt}$$

должно быть функцией только температуры, т. е. что абсолютное постоянство $\gamma_p - \gamma_v$ несовместимо ни с законом Ван-дер-Ваальса, ни с законом Клаузиуса. Поэтому только очень точные наблюдения $\gamma_p - \gamma_v$ или зависимости γ_p и $\gamma_p : \gamma_v$ от температуры могут привести к определению абсолютной температуры таким способом; однако все же было бы весьма желательным осуществить надлежащий экспериментальный контроль определения абсолютной температуры также и этим путем.

Конечно, вышеприведенная формула сразу даст также уравнение для расчета опыта Томсона и Джоуля. Если газ необратимо расширяется на dv без подвода и отдачи тепла и без совершения работы, то, после того как все возникшие возмущения прекратятся и их живая сила перейдет в теплоту, конечное состояние, очевидно, будет тем же самым, которое наступило бы, если бы газ расширился обратимым образом, причем ему было сообщено количество тепла $A p dv$, необходимое для совершения работы. Поэтому увеличение температуры dt , имеющее место в первом случае, мы найдем, если положим в вышеприведенной формуле $dQ = A p dv$, в результате чего получается

$$A p dv = \frac{AT}{T'} \frac{d_v p}{dt} dv + \gamma_v dt,$$

$$\frac{T}{T'} = \frac{1}{d_v p/dt} \left(p - \frac{\gamma_v}{A} \frac{dt}{dv} \right) = \frac{1}{d_v p/dt} \left\{ p - \frac{1}{A} \frac{dt}{dv} \left[\gamma_p + \frac{AT}{T'} \frac{(d_v p/dt)^2}{d_t p/dv} \right] \right\}$$

или

$$\frac{T}{T'} = \frac{\left(p - \frac{\gamma_p}{A} \frac{dt}{dv} \right) \frac{d_t p}{dv}}{\frac{d_v p}{dt} \left(\frac{d_t p}{dv} + \frac{d_v p}{dt} \frac{dt}{dv} \right)}.$$

Распространение этой формулы на конечные процессы не представляет трудности.

Поскольку очень точные опыты о зависимости γ_p и $\gamma_p : \gamma_v$ от температуры, как упомянуто выше, не проделаны, то опыт Томсона — Джоуля все еще по-видимому является лучшей основой для расчета абсолютной температуры. Так как он был недавно повторен, то сейчас было бы желательно провести расчеты всех прежних и новых опытов самым точным из возможных способов; для достижения этой цели формулы должны точно соответствовать возможностям существующих опытов. К обсуждению этого я надеюсь вернуться в другой раз.

О МАКСВЕЛЛОВСКОМ МЕТОДЕ ВЫВОДА УРАВНЕНИЙ ГИДРОДИНАМИКИ ИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ *

Хорошо известно, что уравнения гидродинамики для вязкой жидкости могут быть выведены из гипотез кинетической теории газов. — Максвелл первый показал это. Но метод Максвелла не совсем удовлетворителен. Для того чтобы получить гидродинамические уравнения в привычной форме, следует пренебречь многими членами в уравнениях. Даже если в большинстве случаев такая операция и является законной, то нельзя доказать это строго, и математика это не удовлетворяет. Возникает вопрос, обуславливается ли этот дефект теорией газов или, скорее, гидродинамикой? Не являются ли те члены, которые дает теория газов, несущественными поправками к уравнениям гидродинамики? Возможно ли найти такие случаи, когда эти две теории окажутся не согласующимися друг с другом и возникнет необходимость выбирать между ними с помощью эксперимента? Этот вопрос поднял сам Максвелл; он установил, что обычное предположение, будто в газах, проводящих тепло, давление одинаково во всех направлениях, верно только приблизительно. Незадолго до своей смерти он опубликовал остроумный метод исследования этих вопросов, а именно, применение к теории газов сферических гармоник. О результатах своих вычислений Максвелл сообщил в нескольких словах в трех небольших замечаниях, заключенных в квадратные скобки в его статье «О напряжениях в разреженных

* Rep. Brit. Assoc., 1894, S. 579. Пер. О. В. Кузнецовой.

газах, вызываемых теплопроводностью». Из этих трех замечаний явствует с очевидностью, что незадолго до смерти он, должно быть, предпринял длинное и детально разработанное исследование этого вопроса, которое, однако, не было опубликовано. Рассмотрев этот же вопрос другим методом, я тоже обнаружил, что из теории газов можно получить много поправок к уравнениям гидродинамики. Проверить экспериментально некоторые из этих поправок было бы нелегко, но, может быть, не невозможно. Я еще не опубликовал эти результаты, так как они не вполне согласуются с кратко сформулированными результатами Максвелла и существует большая опасность, что при их выводе была допущена ошибка.

Принимая это во внимание, я прошу Британскую ассоциацию выяснить, существует ли еще рукопись Максвелла, содержащая исследование применения сферических гармоник к теории газов, и, если рукопись потеряна, попросить физиков повторить эти вычисления.

О ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ МАКСВЕЛЛОВСКОГО ЗАКОНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ МОЛЕКУЛ ГАЗА *

Раздел лекций Кирхгофа, касающийся теории газов, так же как и остальные части этого сочинения [1], далеко превосходит обычные учебники как замечательным выбором материала, так и изложением. Так, там впервые была указана важность того факта, что три столь часто находившиеся экспериментально значения 1,67; 1,4 и 1,33 для отношения теплоемкостей газа при постоянных давлении и объеме вытекают из предположения аналогии газовых молекул с твердыми телами. По этому поводу мне хочется между прочим заметить, что главное возражение против этой аналогии, которое основано на сложной природе спектра даже паров ртути, сильно потеряло свою значимость благодаря опыту Прингсхейма [2] который доказал¹, что эти спектры были порождены не закономерным внутренним тепловым движением молекул между двумя соударениями, а необычными химическими возбуждениями (электрическими колебаниями в окружающем эфире?).

Тем более необходимо, как мне кажется, откровенно указать на неточности изложения в упомянутой вначале книге, чтобы под прикрытием авторитета Кирхгофа в газовую теорию не прокрались ошибки. Ибо да-

* Münch Ber., 1894, Bd. 24, S. 207—210; Wied. Ann., 1894, Bd. 53, S. 955—958 Пер. И. С. Алексеева и М. Д. Стельмах.

¹ Wied. Ann., 1893, Bd. 49, S. 347. (Примеч. Л. Больцмана.)

же те, кто, как и редактор обсуждаемой части лекций Кирхгофа по теории газов, считает не имеющей ценности затраченную на эту теорию проницательность, не могут и не должны желать, чтобы тот, кто вообще пишет о теории газов, делал это с меньшей проницательностью.

На с. 147 4-го тома лекций по математической физике Кирхгоф нашел для вероятности того, что координаты и компоненты скоростей вступающих в соударение пар молекул одновременно лежат в областях, задаваемых интегралом, следующее значение:

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) \times \\ \times \int dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2. \quad (1)$$

Так как здесь Q имеет определенное значение, по которому позднее дифференцируют, то границы этих областей выбраны столь узкими, что они заключают в себе только те пары молекул, которые перед этим соударялись совершенно определенным образом. Одновременная встреча двух молекул в обеих этих областях поэтому может быть вызвана только предшествующим столкновением, но никогда не случайным поступательным движением, при котором молекулы не зависят друг от друга [1]. Вероятность того, что обе молекулы одновременно находятся в этих областях, не может быть поэтому рассчитана как вероятность совпадения двух не зависящих друг от друга событий и не может полагаться равной

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \int dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2,$$

что ослабляет доказательную силу последующих выводов. Эта вероятность может быть рассчитана только из вероятности состояний обеих молекул перед соударением и из процесса последнего, вследствие чего получается выражение (1). Только если заранее предположить справедливость соотношения

$$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 - Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) = f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2),$$

следует, что эта вероятность такова же, как если бы обе молекулы независимо друг от друга находились в данной области. Отсюда Максвелл известным способом заключил, что его закон распределения скоростей не изменяется вследствие соударений. То, что невозможны также другие законы распределения скоростей, которые тоже не нарушаются соударениями, таким путем не может быть доказано.

Относительно применения функционального определителя, использованного Кирхгофом в теории газов, и его отношения к методам Лиувилля и Якоби см. «Wien. Ber.», Bd. 58, 63² и т. д., а относительно разграничения областей интегрирования до и после соударения — «Wien. Ber.».

² См. статьи «Исследование равновесия живой силы между движущимися материальными точками», «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа» и «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии» в наст. кн.

Vd. 66, разд. 4³. Эти последние статьи по другому поводу цитирует также г-н Планк.

Чтобы избежать недоразумений, я хочу еще больше приблизиться к тексту книги Кирхгофа. В ней на с. 145 рассматриваются две области переменных:

$$\int dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \quad \text{и} \quad \int dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2.$$

Предположим, что одновременно одна молекула находится в одной, а вторая — в другой области (т. е. значения координат и компонент скоростей данных молекул должны лежать внутри заданных интегралом границ). Тогда в зависимости от положения данных областей возможны три случая: 1) обе молекулы движутся навстречу соударению (т. е. они соударяются друг с другом после того, как они одновременно пересекут область, и ни одна из них не соударялась в это время с третьей; 2) они только что вышли из соударения (т. е. они столкнулись, прежде чем вступили в область, снова не сталкиваясь в этот промежуток времени с третьей). Случай 3 охватывает все остальные возможности.

В книге Кирхгофа также и во втором случае вероятность того, что обе молекулы одновременно находятся в обеих областях, положена равной произведению вероятностей того, что в данных областях находится по одной молекуле, что допустимо сделать только, если уже предположена правильность доказываемого уравнения $f(u_1+Q)f(u_2-Q) = f(u_1)f(u_2)$. Поскольку же во втором случае области расположены так, чтобы только что должно было произойти взаимодействие молекул, то присутствие одной молекулы в своей области не может быть воспринято как событие, не зависящее от присутствия других молекул в своих областях. Известное первое доказательство Максвелла [4], которое считает само собой разумеющимся, что f является произведением трех функций, каждая из которых содержит только компоненту скорости по одному направлению ординат, отмечено, правда, самим Кирхгофом как «не вполне строгое». Так как он, впрочем, вернулся к превосходной «Теоретической физике» Фохта [1], то я замечу только, что он совершенно не использует предположения, что молекулы соударяются. Таким образом, доказано также, что является очевидно неверным положение, что для молекул, которые отражаются от стенок по закону отражения, совершенно не соударяясь, однако, между собой, должен был бы существовать максвелловский закон распределения скоростей.

³ См статью «Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа» в наст. кн.

ЕЩЕ РАЗ О МАКСВЕЛЛОВСКОМ ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ * [1]

Когда в моей короткой заметке о доказательстве максвелловского закона распределения скоростей¹ я говорил об одной неточности изложения в лекциях Кирхгофа по теории теплоты, то я при этом имел в виду не редактирование их г-ном Планком, но само содержание книги, которая, конечно, как и все лекции, прежде всего имеет целью представить в новом виде найденные другими теоремы.

Острее моей заметки вообще было направлено не против какой-то точности, но исключительно против одного доказательства, которое я не считаю доказательным. Теперь г-н Планк придал ему многообещающее изменение² благодаря привлечению одного часто используемого принципа³.

Пусть каждый из следующих отрезков, определяющих величины и направления скорости каждой соударяющейся молекулы перед столкновением и направление линии центров в момент соударения, заключен между некоторыми бесконечно близкими границами (что мы назовем условием *A*). Тогда такие же определяющие отрезки после столкновения лежат также между некоторыми бесконечно близкими границами (мы будем говорить, что выполняется условие *B*). Если справедлив максвелловский закон распределения скоростей, то вероятность соударения, для которого выполняются условия *A*, как известно, равна вероятности со-

* Munch Ber., 1895, Bd. 25, S. 25-26, Wied. Ann., 1895, Bd. 55, S. 223-224. Пер. И. С. Алексеева и М. Д. Стельмах.

¹ Munch Ber., Bd. 21, Wied. Ann., 1894, Bd. 53.

² Planck M.—Munch Ber., Bd. 24, Wied. Ann., 1894, Bd. 55, S. 220.

³ Вместо последующего текста в издании «Wied. Ann.» стоит: «Этот принцип (ср. «Замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты II» и многочисленные письма в «Nature», от 25 октября 1894 г. до 18 апреля 1895 г., особенно Бэрбери — 22 ноября 1894, Больцман — 28 февраля 1895. Ср., впрочем, уже Больцман. «Дальнейшие замечания о теории теплоты», предисловие и предшествующая страница) был применен, чтобы проверить предположение, на которое опирается доказательство, а именно, что введенная в мою теорию газов величина, родственная энтропии, может только уменьшаться. Для этого доказательства необходимо предположение, что состояние газа есть и остается молекулярно неупорядоченным, т. е. что молекулы определенного качества никогда или по крайней мере преимущественно не сталкиваются определенным образом, но что частота каждого вида соударений может быть найдена с помощью законов теории вероятностей.

Теперь если предположить, что распределение состояний вообще никогда не остается произвольно долго молекулярно упорядоченным и, далее, что для стационарного распределения состояний каждая скорость является равно вероятной, то из этого следует, что благодаря происшедшему по истечении бесконечно долгого времени обращению всех скоростей каждое стационарное распределение состояний перейдет само в себя. После обращения, однако, будет происходить так же много соударений, как это было до их обращения. И так как оба распределения состояний являются идентичными, то для каждого вероятность обратного и прямого столкновения одинакова, откуда тотчас следует максвелловский закон распределения скоростей». (Примеч. Л. Больцмана.)

ударения, для которого точно выполняются условия B , за исключением того, что направление линии центров является обратным, так как в момент соударения места обих сталкивающихся молекул меняются.

Если же не прибегать к помощи нового анализа, то оказывается невозможным доказать, что не существует еще другого закона распределения, для которого вышеупомянутое хотя и не выполняется, но все-таки вероятность того, что молекула вследствие какого-нибудь обычного происходящего, как всегда, соударения потеряет некоторую определенно направленную скорость, все еще равна вероятности того, что благодаря какому-нибудь другому соударению молекула получит такую же одинаково направленную скорость⁴. Среди этих законов распределения может быть произвольно много таких, для которых каждая скорость так же вероятна, как и равная ей, но противоположно направленная. Каждое распределение, описываемое последним законом распределения, не изменилось бы при внезапном обращении направлений всех скоростей. В выводах, касающихся динамического равновесия, сделанных из такого обращения, часто содержится много сомнительного⁵. Но в данном случае обращение кажется действительно переводящим все возможные фазы распределения состояний снова во все фазы, и поэтому благодаря обращению изменение вероятности какого-нибудь соударения оказывается невозможным.

О ТЕОРИИ ГАЗОВ. ПИСЬМО БЕРТРАНУ I* [1]

Я только что прочел Вашу работу в «Comptes rendus», вышедших 4 мая 1896 года. В ней Вы разъясняете, что первое доказательство Максвеллом его теоремы (Scient. pap., vol. 1, p. 380; Phil. Mag., 1860, vol. (4) 19, p. 22) является ошибочным. Вы несомненно правы. Меня только удивляет Ваша уверенность в том, что Вы сказали нечто новое. Максвелл сам уже признал, что его первое доказательство было неточным. Он писал (Scient. pap., vol. 2, p. 43; Phil. Mag., 1868, vol. (4) 35, p. 145):

«Может показаться необоснованным следующее предположение: вероятность того, что значение x -компоненты скорости молекулы лежит в заданных пределах, никак не зависит от того, что известно, какое значение y -компоненты скорости имеет молекула».

⁴ Для которой, следовательно, в формуле (16) моих «Дальнейших исследований теплового равновесия между молекулами газа» двойной интеграл обращается в нуль без того, чтобы величина, стоящая под знаком интеграла, была тождественно равной нулю для всех значений переменных.

⁵ Ср. Больцман Л. Замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты. II — Wien Ber., 1877, Bd 75; «Nature», февр. 1895; Culverwell, Burbury, Bryan [2] — Nature, с октября по декабрь 1894.

* C r Acad. sci. P., 1896, vol. 122, p. 1173 Пер. О. В. Кузнецовой.

Более подробно я изложил это в «Phil. Mag.» (1887, vol. (5) 24, p. 331)¹. Но даже если Вы утверждаете, что доказательство теоремы неправильно, то отсюда еще не следует, что сама теорема неверна. Сам Максвелл дал другое доказательство своей теоремы (Scient. pap., vol. 2, p. 43; Phil. Mag., 1868, vol. (4) 35, p. 185). Я привожу несколько доказательств (Wien. Ber., 1868, Bd. 58, S. 517; 1872, Bd. 66, S. 275) и в своей книге «Лекции по теории газов» (Leipzig: J. A. Barth, 1895, § 3—5).

Другие доказательства теоремы Максвелла были даны Лоренцем (Wien. Ber., 1887, Bd. 95, S. 117); Кирхгофом в «Лекциях по теории тепла», с. 142, и т. д.

Вы не проанализировали всех этих доказательств и не дали строгого доказательства ошибочности теоремы Максвелла. Если хотя бы одно из всех этих доказательств обоснованно, то теорема верна.

Вена, 21 мая 1896 г.

О ТЕОРИИ ГАЗОВ. ПИСЬМО БЕРТРАНУ II *

Извините меня, но я пока не согласен с Вами. Если речь идет только о распределении скоростей в некоторый момент времени, то функция $F(v)$, которую Вы вводите, действительно остается совершенно неопределенной. Но Максвелл выдвигает условие, что распределение скоростей не изменяется при соударениях. Можно легко доказать, что при этом условии функция $F(v)$ не является совершенно произвольной. Если бы она была произвольной, то можно было бы положить ее равной N для некоторого значения v и равной нулю для всех других значений v . Тогда все молекулы имели бы одну и ту же скорость. Но легко видеть, что в этом случае условие Максвелла не выполнялось бы, так как в результате нескольких столкновений скорости некоторых молекул уменьшились бы, а других — возросли, и распределение скоростей изменилось бы. Если бы вы рассмотрели, каким образом до сих пор при вычислениях учитывалось условие, что распределение не изменяется при соударениях, то Вы не смогли бы утверждать, будто бы Вы доказали произвольность функции $F(v)$, а также то, что эта функция совершенно не определяется этим условием. Если предположить, что направления скоростей распределены в пространстве нерегулярно и если постулировать, что функция $F(v)$ не изменяется при соударениях, то, конечно, она будет определяться этим условием. Вы можете, правда, сказать, что Вы не уверены, правильно ли учитывается это условие при расчете:

¹ То же самое см. Wien. Ber., Bd. 66, Kirchhoff. Vorlesungen über Warmetheorie Leipzig: Teubner, 1894, p. 140, Voigt.—Comp. Theor. Phys Bd. 2, S. 801. (Примеч. Л. Больцмана)

* С. г. Acad. sci. P., 1896, vol. 122, p. 1314. Пер. О. В. Кузнецовой.

О НЕКОТОРЫХ МОИХ МЕНЕЕ ИЗВЕСТНЫХ СТАТЬЯХ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ И ОБ ИХ ОТНОШЕНИИ К ЭТОЙ ТЕОРИИ * [1]

§ 1. Недавно я указал¹ [2] на то, что мы мыслим отнюдь не о самих вещах, но конструируем картины-представления, которыми изображаем связь нашего опыта. Если теперь мы изображаем явление дифференциальными уравнениями в частных производных, то всегда прежде всего образуем представление об очень большом конечном числе, как мы говорим, единичных элементов, которые составляют многообразие в большинстве случаев трех измерений и временные изменения которых согласно определенным законам зависят от состояний соседних элементов.

Когда я говорю, что указал на это, то это вовсе не должно означать, что я это открыл. Математики, как я полагаю, знают это с давних пор. Я лишь счел необходимым еще раз напомнить об этом физикам. У них сейчас очень распространено начинать с написания дифференциальных уравнений и рассматривать их затем как полнейшую картину явлений. Так как этот метод стремится описывать явления, совершенно не принимая во внимание причин, лежащих в их основе, его называют феноменологией. Сущность его согласно употребленному независимо друг от друга Максвеллом и Герцем [3] сравнению состоит в том, чтобы передавать голые факты посредством формул, не облачая их в пестрые одежды гипотез.

Я далек от того, чтобы выдвигать какие-либо возражения против права обоих этих великих исследователей предпочитать наготу. Отображение чисто фактического с как можно меньшими произвольными добавлениями во все времена было желательным и важно. Нельзя лишь полагать, что представление о непрерывности является более простым и менее удаляется от действительности, чем общая атомистика (при этом, конечно, речь не идет о частных, весьма сложных атомистических образах). Напротив, определение дифференциального уравнения в такой же степени, как и атомистика, исходит прежде всего из требования представления о некотором конечном числе отдельных сущностей и только потом присоединяет к этому новое утверждение, что лишь предел постоянно возрастающего числа отдельных сущностей научным образом изображает явления.

Чтобы достичь максимальной свободы от гипотез, феноменология должна приписывать этим единичным сущностям в высшей степени сложные, а некоторые сказали бы парадоксальные, свойства (на-

¹ Verh. der 69 Vers. D. Naturf. und Ärzte, S. 19—26 Braunschweig 1897, Jahresber. d. D. Math. Vereinigung, 1899, Bd. 6, S. 130—138. Пер. II С. Алексеева и М. Д. Стебельмах.

² Wien. Ber., Bd. 105, S. 907, Nov. 1896. Wied. Ann., 1897, Bd. 60, S. 231, 1897, Bd. 61, S. 790 (Populäre Schriften, N. 10, 11).

пример, что они являются векторами, могут возникать и уничтожаться и т. д.), причем для каждой области явлений должны выбираться совершенно другие свойства, соответствующие именно этой области явлений, вследствие чего она (феноменология) предпочитает умалчивать об отдельных сущностях и ограничивается написанием дифференциальных уравнений. Однако замалчивание не может содействовать устранению недостатков. Недостатки эти обусловлены именно преимуществами, которых она хочет достигнуть.

Поэтому мне представляется важной и интересной теория, которая не «вместо», а «наряду» с феноменологией самым откровенным образом исходит из возможно более простых и ясно сконструированных единичных сущностей (из какого-то единственного вида этих сущностей или из незначительного их числа, различающихся только количественно) и строит чисто логическим путем дифференциальные уравнения для ряда областей явлений, давая возможность решить, что наилучшим образом отображает явления предположение о большом конечном числе единичных сущностей или только предел, к которому стремятся явления при бесконечно возрастающем числе этих сущностей.

Одной из таких теорий является теория газов.

Ее основные предположения я буду считать известными и замечу только, что молекулы можно представлять себе либо как маленькие упругие шары, либо центры отталкивания, либо обладающими еще более сложными, еще неизвестными свойствами. Ее основной характер остается тем же самым; подробное проведение расчетов и наглядное объяснение будет, естественно, тем более трудным, чем в более общем виде сделаны предположения. Объяснение давления газа, закона Бойля и прошлые споры об этом, которые, однако, уже давно закончены, также выходят за рамки здесь сказанного.

§ 2. Я сразу же начну с внутренних процессов в каком-либо газе или смеси газов.

Теория простейших процессов трения, диффузии и теплопроводности первоначально была развита в высшей степени гениальным образом Клаузиусом и Максвеллом при помощи гипотезы, что молекулы являются бесконечно мало деформируемыми упругими шарами. Первый специально для теплопроводности доказал, что последний иногда пренебрегал членами такого же порядка величины, как и главные; в трудных вычислениях Клаузиус учитывал эти члены там, где они возникали, и таким образом устранил дефект формулы Максвелла для теплопроводности, заключающийся в том, что эта формула вместе с теплопроводностью описывает также некоторый перенос массы. Зато формула Клаузиуса приводит к таким большим разностям давлений в теплопроводящем газе, что они давно должны были бы быть замечены. Те, кто позднее рассчитывал теплопроводность на основе теории газов согласно своему вкусу, то здесь, то там, принимали во внимание или исключали те или иные члены и почти всегда получали одну и ту же формулу, но каждый раз с другими численными коэффициентами. Десять различных значений коэффициентов, полученных таким образом для коэффициен-

та теплопроводности, которые я собрал однажды², составляют, вероятно, лишь небольшую долю из всех когда-либо полученных. Чтобы убедительно охарактеризовать эти методы расчетов, я позволю себе здесь привести одно место из статьи надворного советника фон Ланга³ [1]. После того как он замечает, что другой множитель лучше соответствует новейшим наблюдениям теплопроводности, чем вычисленный им ранее, он говорит буквально следующее: «Однако очень легко видоизменить данный мною вывод так, чтобы получился этот множитель, и я полагаю, что благодаря этому изменению мой метод становится лишь еще более логичным».

Аналогично излагается диффузия и внутреннее трение, но там число полученных коэффициентов все же не так велико.

При этом так называемый закон распределения скоростей и вообще то обстоятельство, что среди молекул имеют место различные скорости, во внимание не принимали. Что понимается под законом распределения скоростей, я, пожалуй, могу предположить известным; впрочем, к этому я еще вернусь. Уже одна из моих первых работ навела меня на мысль дополнить обсуждавшиеся выше расчеты Максвелла, Клаузиуса и их последователей учетом этого закона, так как именно этот закон распределения скоростей я сделал темой моих специальных исследований. В одном пункте я изменил также и метод. А именно, вместо того, чтобы разыскивать беспорядочно то там, то здесь члены надлежащего порядка величины, я образовал их по возможно более простой схеме. Таким способом я получил для коэффициентов трения, диффузии и теплопроводности формулы, о которых я одно время думал, что они являются точными. Они содержали три определенных интеграла, которые я с трудом оценил с точностью до семи десятичных знаков с помощью механических квадратур.

Однако перед публикацией я обнаружил, что и в этих моих новых формулах опять допустил пренебрежение членами порядка главных. С досады я оставил лежать все неопубликованным. К счастью, я потом включил заключительную формулу и значение одного определенного интеграла в одну из статей, опубликованных в 1881 г.⁴ Еще позже именно к той же самой идее пришел Тэт и, не упоминая меня, опубликовал идентичные моим формулы и определенные интегралы, но только последние имели на четыре десятичных знака меньше⁵.

То, что он пропустил мою более раннюю публикацию, конечно, не представляет собой ничего особенного. При современном расширении литературы такое может случиться с кем угодно каждый день; однако то, что он, прямо полемизируя с этой моей статьей, в конце концов как высшее достижение провозглашает формулу, которая была приведена в начале этой статьи с доказательством ее неполноты, я все же затем

² Wien. Ber., 1880, Bd. 81, S. 122.

³ Wien. Ber., 1872, Bd. 65, S. 415.

⁴ Wien. Ber., Juni 1881, Bd. 84, S. 45.

⁵ Trans. Roy. Soc. Edinb., 1887, vol. 33 (II), p. 260, Phil. Mag., vol. 5 (23), p. 143.

вежливо, но подчеркнуто правильно осветил в одной из новых публикаций⁶. Но теперь происходят еще более поразительные вещи. Та же самая формула ['], мое воспоминание о давно прошедшей юности, снова цитируется исключительно под именем Тэта в третьем томе теории теплоты Клаузиуса, вышедшей посмертно в 1890 г., на с. 99 и 100. Ни одна из моих теперь уже довольно многочисленных статей на эту тему при этом не упомянута. И я упрекнул Тэта в незнании немецкой литературы!

§ 3. Значение упомянутого ранее пренебрежения решающими членами я поясню лишь поверхностно на примере диффузии. Пусть на дне цилиндрического сосуда находится чистый кислород, у потолка -- чистый азот, а между ними -- все возможные смеси этих газов. В каждом слое вначале будет господствовать то распределение скоростей, которое было бы, если бы весь сосуд был наполнен газом с той же пропорцией смеси. Тогда в первый момент происходила бы диффузия, которая соответствует выведенной мной и затем Тэтом формуле. Благодаря этой диффузии предположенное вначале состояние тотчас же нарушается. А именно, более быстрые молекулы будут чаще сталкиваться и проходить поэтому более короткие пути, чем более медленные. Вследствие этого распределение скоростей будет нарушено, и это нарушение обуславливает появление новых членов в выражении для количества диффундирующего газа, которые являются величинами такого же порядка, как даваемые обсуждаемой формулой.

Я пытался учесть эти новые члены и благодаря этому дошел до разложения в ряд, на основании которого, однако, из-за его пространности и отсутствия уверенности в сходимости расчет постоянных трения, диффузии и теплопроводности, вероятно, едва ли когда-либо будет доведен до численных значений.

§ 4. Максвелл пошел другим путем. Если предположить, что диаметр молекулы тем меньше, чем быстрее она движется, то более быстрые молекулы благодаря их большей скорости соударялись бы чаще, зато благодаря своему меньшему диаметру они соударялись бы реже, и нужно было бы искать такое их соотношение, при котором компенсировались бы обе причины.

Максвелл нашел, что эта компенсация происходит, если молекулы являются материальными точками, которые отталкиваются с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния. Две молекулы при встрече сближаются тем больше, чем больше их относительная скорость. Эффект, следовательно, будет таким же, как если бы более быстрые молекулы имели меньший диаметр, чем более медленные. При максвелловском предположении оказывается возможным вычислить не только константы трения диффузии и теплопроводности, но и получить полные гидродинамические дифференциальные уравнения вместе с законами диффузии и теплопроводности. При этом замечательно следующее: ни

⁶ Wien Ber., Okt. 1887 Bd 96, S. 894

одно из этих явлений не требует особого введения в уравнения, но они уже как бы знают заранее, что в первом приближении справедливы старые гидродинамические уравнения без учета трения, когда и по каким законам должно появиться трение, что оно должно производить тепло и как последнее вновь влияет на движение, изменяя его. Однако согласно этой теории все наши прежние формулы верны лишь приблизительно. В теплопроводящем газе, например, давление не должно быть совершенно одинаковым во всех местах и по всем направлениям. Но разница давлений оказывается теперь такой малой, что этот результат не противоречит прежним наблюдениям, но побуждает к новым. Результаты обсуждаемой теории численно точно не подтверждены, так как свойства, приданные молекулам для облегчения вычислений, являются лишь грубой картиной; но некоторый шанс, что она целиком и полностью подтвердится, конечно, имеется.

Я замечу еще, что Максвелл в нескольких дополнениях, которыми он сопроводил статью в последние месяцы своей жизни⁷, указал, что для каждой шаровой функции компонент скоростей молекулы изменение, обусловленное соударениями, может быть рассчитано особенно легко. Если разложить функцию, изменение которой должно быть рассчитано, в ряд по шаровым функциям, то вычисления можно довести до недостижимой ранее степени приближения. Максвелл изложил полученные им результаты лишь в немногих строках. Я выполнил расчеты по его методу. Так как мои результаты не во всех пунктах совпадают с максвелловскими, то, будучи в Англии, я бы очень хотел увидеть оригинал рукописи Максвелла, который когда-то должен был существовать, но не был найден.

§ 5. И еще несколько слов о законе распределения скоростей. Непосредственно очевидно, что даже если бы сначала все молекулы и обладали одной и той же скоростью, то за короткое время она была бы заменена всеми возможными скоростями от нуля до скорости, намного превосходящей среднюю. Соответствующий расчет показывает, что при заданной живой силе всего газа подавляющее большинство состояний молекул обладают тем свойством, что частота различных величин скорости V подчиняется тому же закону, что и частота различных величин погрешности при наблюдениях (состояние Максвелла), и что эта частота, следовательно, пропорциональна

$$e^{-hl}, \quad (1)$$

где $l=v^2$, h — некоторая постоянная. Таким образом, если возможно бесконечно много состояний газа, для которых распределение скоростей является каким-то иным, то их все же бесконечно меньше, чем состояний, очень близких к максвелловскому. Если бы газ сначала также находился в таком редком состоянии и по истечении эонов вновь принял подобное же состояние, то его состояние все-таки очень скоро подошло бы

⁷ Cambr Phil Trans 1879 vol 1, p 231, Scient pap N. Y, 1890, vol. 1, p 618

очень близко к максвелловскому и в каждый доступный наблюдению момент времени оставалось очень близким к нему.

Для смеси двух простых газов Максвелл нашел, что в формуле (1) вместо l для каждого газа просто ставится живая сила молекул, а h для двух смешанных газов должно иметь то же самое значение. Отсюда следует равенство средней живой силы молекул обоих газов и тем самым закон Авогадро. Максвелл нашел также, что если молекулы являются твердыми телами, то вероятность того, что мгновенное положение оси вращения и угловая скорость вращения лежат между некоторыми бесконечно близкими границами, снова задается формулой (1), где, однако, l означает полную живую силу. Отсюда для отношения теплоемкостей следует не согласующееся с опытом значение, из чего Максвелл заключил, что молекулы нельзя рассматривать как твердые тела. Я обобщил эту теорему и показал, что для молекул, каждая из которых состоит из материальных точек (атомов), между которыми действуют центральные силы, и на которые воздействуют произвольные внешние силы, все еще имеет место формула, аналогичная (1), где, однако, l является суммой полной живой силы и силовой функции. Она равна средней живой силе атома, но отношение теплоемкостей снова не соответствовало опыту. Максвелл обобщил теорему еще дальше, распространив ее на молекулы, состояние которых определяется произвольными обобщенными координатами. Рот [6] доказывал ошибочность соответствующих расчетов Максвелла, однако я показал, что результат Максвелла правилен, обосновав его с помощью улучшенного неопровержимого доказательства.

Теперь оказалось, что найденное с помощью опыта точное отношение теплоемкостей для воздуха и большинства простых газов получается, если предположить, что молекулы являются твердыми вращающимися телами. Максвелл в вышеупомянутой статье думал только о невращающихся телах. Если бы он рассматривал также и вращающиеся тела, то все развитие газовой теории получило бы другой оборот. Для газа, молекулы которого являются вращающимися телами, Максвелл получил бы уже тогда точное отношение теплоемкостей, экспериментально данное для большинства простых газов, а для газов, молекулы которых не являются вращающимися телами, отношение теплоемкостей, экспериментально найденное для хлора, брома и многих других газов. И вместо вывода, что рассмотрение молекул как твердых тел в этой связи ведет к противоречию с опытом, он уже тогда должен был бы сказать, что это предположение дает для отношения теплоемкостей значение, которое для простых газов отлично согласуется с опытом, вследствие чего физикам не пришлось бы многократно ломать голову над мнимым противоречием между теорией газов и опытом.

Молекулам сложных газов, конечно, должна быть приписана более сложная структура, и для объяснения спектров и т. д. необходимо предположить, что также и молекулы простых газов способны к разнообразным изменениям состояния, которые, однако, либо совершенно не имеют отношения к молекулярным движениям (электрические колеба-

ния), либо так медленно приходят к тепловому равновесию с остальными молекулярными движениями, что они не принимают участия в определении теплоемкостей согласно употребляемым до сих пор методам.

§ 6. Формула (1) справедлива также и для внешних сил, поэтому например, в тяжелых газах количество молекул, содержащихся в единице объема (плотность), пропорционально e^{-hgz} , где g — ускорение силы тяжести, z — высота над уровнем земли (формула для барометрического измерения высоты). Формула (1) действительна далее также для химических сил, которые удерживают вместе атомы в химических соединениях⁸. Здесь я должен только предположить, что атомы отнюдь не являются отдельными материальными точками, а химические силы, действующие между ними, не являются центральными силами. Необходимо приписать атомам определенную форму и предположить, что химические силы могут действовать лишь в очень небольших областях возможных относительных положений, но зато весьма интенсивно. При этом предположении из формулы (1) получаются все законы диссоциации. В ряде случаев, например ниже некоторой определенной температуры, за чрезвычайно малым исключением, каждые два атома соединены в одну молекулу. Затем идет интервал температур, где разложение происходит, в точности следуя законам, найденным опытом для диссоциирующих газов, в то время как при еще более высоких температурах (снова за чрезвычайно малым исключением) все атомы движутся раздельно.

§ 7. Опыт учит, что система вступающих во взаимодействие тел «вначале» всегда находится в некотором весьма маловероятном состоянии и вскоре принимает наименее вероятное состояние (теплового равновесия), которое теперь продолжается на все доступные наблюдению промежутки времени и только благодаря влиянию постороннего источника энтропии⁹ (например, Солнца или тел, на которые оно действовало) вновь может быть переведено в менее вероятное состояние. Последнее согласно нашей теории понятно, но так как мы все-таки должны считать Солнце частью Вселенной, то возникает вопрос, почему вся Вселенная находится в столь маловероятном состоянии, а не в каком-то вероятном или даже находится в таком крайне редком состоянии, что она переходит от более вероятного к менее вероятному состоянию. Мне не казалось ненаучным представить ситуацию, в которой мир первоначально был в еще менее вероятном состоянии, чем теперь, и сегодня все еще переходит к более вероятному, просто как предположение теории, подобно тому как теория Канта — Лапласа не указывает причину изначального вращения мировой туманности. Мне также не казалось ненаучным отказываться от рассмотрения мира как целого и бесконечно давно отделенной от мира некоторой Системы. Однако тот, кого привлекают фантазии о Вселенной, может поддасться соблазну и представить себе весь мир вечно находящимся в тепловом равновесии. Если только мир представить огром-

⁸ Wien. Ber., Juli 1896, Bd. 105, S. 701.

⁹ Это еще одно мудрое прозрение Л. Больцмана. (Примеч. ред.)

ным, то относительно крохотные его части (отдельные миры), которые все еще могут быть так же велики, как наш мир неподвижных звезд, в исчезающе малые по сравнению с продолжительностью мира промежуток времени, которые, однако, для нас могут быть эонами, всегда будут далеко удаляться от наимвероятнейшего состояния (процесс *a*), достигать максимума невероятности состояния и затем вновь приближаться к наимвероятнейшему состоянию (процесс *b*). Существо, обитающее в этом отдельном мире в течение процесса *a*, так же как и существо, обитающее там во время процесса *b*, обнаружит закон, аналогичный второму началу. Оба существа будут отсчитывать свое время от момента большей невероятности по направлению к состоянию большей вероятности, т. е. как раз в противоположном смысле, что, однако, никогда не может быть обнаружено, так как оба существа разделены эонами, а их отдельные миры отделены расстояниями, в миллиарды раз большими, чем расстояние до неподвижных звезд. Однако для мира в целом оба этих временных направления совершенно равноправны. Если вообще находить удовольствие в таких фантазиях, то это кажется мне единственным путем объяснения второго начала без пошлого предположения о тепловой смерти Вселенной. Это предположение заменяется распадом этих отдельных миров в среде, находящейся в тепловом равновесии.

§ 8. Теория газов, как и вообще теория, которая представляет теплоту как постоянное движение мельчайших отдельных сущностей, является, как и всякая теория, конечно, лишь некоторой картиной явлений. Наши представления о молекулах являются еще очень грубыми и, пожалуй, будут всегда несовершенными. Но все-таки эта теория в таких многочисленных и самых разных деталях согласуется с опытом, позволила уже так много предсказать (недавно на первом общем заседании в Брауншвейге мне напомнило об этом описание Рих. Мейером того, как Кескуле ['] мысленно увидел бензольное кольцо) и дает еще так много указаний на новые эксперименты и умозрительные рассуждения, что я совершенно уверен, что ее основная линия никогда не исчезнет из естествознания. С возражениями, которые были выдвинуты против этой теории точнейшим и остроумнейшим образом Пуанкаре и менее всжливым и также менее остроумным образом Бертраном, нашедшими отзвук также и в Германии, я здесь не хочу соглашаться. Это предмет все еще является дискуссионным, но все-таки я думаю, что также и о молекулах можно спокойно сказать: «И все-таки они движутся!»

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ТОМУ «ЛЕКЦИЙ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ» *

Все преходящее
Только сравненье
Гете

Много раз уже собирался я написать учебник по теории газов. Я вспоминаю, в частности, сколь энергично побуждал меня к этому проф. Вроблевский на Венской международной выставке 1873 г. Когда же я, напротив, не высказал особой охоты писать такой учебник, так как и без того не знал, долго ли послужат мне еще мои глаза, он сухо ответил: «Лишний повод поторопиться!» А теперь, когда я более не озабочен этим обстоятельством, время для такого учебника кажется мне еще менее подходящим, чем тогда. Во-первых, теория газов в Германии, можно сказать, вышла из моды, а во-вторых, появилось второе издание известного учебника О. Е. Мейера, и Кирхгоф посвятил теории газов обширный раздел в своих лекциях по теории теплоты. Впрочем, книга Мейера, признанная превосходным учебником для химиков и физико-химиков, преследует совершенно иные цели. Труд Кирхгофа, который как в подборе, так и в изложении материала обнаруживает руку мастера, представляет собой, однако, лишь посмертно опубликованный конспект лекций по теории теплоты, содержащий теорию газов лишь в качестве дополнения, ни в коей мере не может служить исчерпывающим учебником. Именно этот интерес Кирхгофа к теории газов, с одной стороны, а с другой стороны, многие пробелы, допущенные им в связи с краткостью изложения, и побудили меня, честно сказать, к публикации нижеследующей работы, в основе которой лежат мои лекции в Мюнхенском и Венском университетах.

Прежде всего я попытался здесь удобообозримо воспроизвести epochальные работы Клаузиуса и Максвелла. Надеюсь, на меня не посетуют за то, что я отвел здесь некоторое место также и моим собственным работам. Они почтительно цитируются в заключение кирхгофовских лекций по теории теплоты и в «Термодинамике» Пуанкаре, однако остаются без применения даже там, где это было бы вполне уместно. Я заключил из этого, что краткое и по возможности удобопонятное изложение некоторых из главных результатов этих работ не было бы лишним. Большое влияние на содержание и изложение оказало то, чему я научился у целого ряда английских исследователей за время незабываемого для меня съезда Британской ассоциации в Оксфорде, а также благодаря последовавшей за этим переписке, частью личной, частью опубликованной в «Nature».

* Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig: J. A. Barth, 1895, Bd. 1, S. V—VI. Пер. А. В. Ахутина

Вслед за первой частью я намереваюсь выпустить вторую часть, в которой думаю обсудить теорию Ван-дер-Ваальса, теорию газа с многоатомными молекулами и теорию диссоциации. Там же будет приведено и подробное доказательство уравнения (110 а), которое во избежание повторений было лишь намечено в § 16.

Часто при изложении сложной последовательности мыслей нельзя было, к сожалению, избежать довольно громоздких формул, и я вполне могу представить себе, что многим из тех, кто не схватывает целого, результат, может быть, покажется несоответствующим затраченным усилиям. Даже сложные формулы максвелловской электромагнетики вплоть до Герца считались попросту бесполезными, не говоря о том, что многие результаты чистой математики поначалу казались непродуктивными, но с течением времени стали, однако, полезными для практических наук, поскольку существенно расширили круг наших мыслительных форм и внутреннего созерцания. Так пусть же такого рода взгляды не распространятся на область теории газов.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ТОМУ «ЛЕКЦИЙ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ» *

Невозможность некомпенсированного убывания энтропии сводится, по-видимому, к невероятности

Гиббс

Когда была опубликована первая часть теории газов, я уже полностью подготовил рукопись этой второй и последней части, в которой не разбирались разделы повышенной трудности. Как раз в это время усилились нападки на теорию газов. Я убедился теперь, что эти нападки основываются исключительно на недоразумениях и что теория газов далеко еще не сыграла своей роли в науке. Я попытаюсь разъяснить в этой книге множество согласующихся с опытом результатов, которые Ван-дер-Ваальс вывел из этой теории чисто дедуктивным путем. Уже и в новейшее время указывали на те из них, которые нельзя было бы получить никаким другим способом. Рамзай при помощи теории о соотношении удельных теплоемкостей открыл атомный вес аргона и установил тем самым его место в системе химических элементов, а после открытия неона доказал, что оно и в самом деле верно. Так же точно Смолуховский вывел из кинетической теории теплопроводности существование температурного скачка для теплового потока в очень разреженных газах и определил его величину.

Поэтому, на мой взгляд, было бы потерей для науки, если бы в силу временно возобладавшего враждебного настроения теория газов бы-

* Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig. J. A. Barth, 1898, Bd. 2, S. II—III. Пер. А. В. Ахутина

ла бы предана забвению, подобно тому как однажды под влиянием авторитета Ньютона была забыта волновая теория.

Мне известно, сколь бессилен одиночка против духа времени. Желая, однако, содействовать тому, — а это вполне в моих силах, — чтобы не нужно было еще раз открывать почти все заново, когда вернутся к теории газов, я включил в эту книгу также и труднейшие части теории газов, в наибольшей мере чреватые недоразумениями, и попытался, хотя бы в принципиальных пунктах, изложить их по возможности удобопонятным способом. Разумеется, я должен извиниться, если в результате некоторые главы получились несколько громоздкими, так как сколько-нибудь точное изложение теорий без соответствующего формального аппарата совершенно невозможно.

Особенно я благодарен господину доктору Гансу Бендорфу за подбор многочисленной вспомогательной литературы во время моего отсутствия в Вене.

ОТРЫВОК ИЗ «ЛЕКЦИЙ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ» *

Глава VII

ДОПОЛНЕНИЯ К ТЕОРЕМАМ О ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ В ГАЗАХ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ, § 87—91

§ 87. Предположения о начальных состояниях

Если газ окружен жесткими стенками и первоначально часть его находилась в видимом движении относительно остальной массы газа, то вследствие внутреннего трения он вскоре приходит в состояние покоя. Если два сорта газа первоначально не были смешаны, но свободно соприкасались друг с другом, то они смешиваются, даже если более легкий вначале находился сверху; вообще, если газ или система нескольких сортов газа находилась первоначально в каком-то маловероятном состоянии, то с течением времени всегда наступает наиболее вероятное при заданных внешних условиях состояние, которое и сохраняется в течение всего последующего времени наблюдения. Для доказательства того, что это является необходимым следствием кинетической теории газов, мы воспользовались определенной и исследованной в этой главе величиной H . Мы доказали, что в результате движения газовых молекул друг относительно друга эта величина всегда уменьшается. Содержащаяся в этом односторонность процесса, очевидно, не является следствием уравнений движения, которым подчиняются молекулы. Действительно, эти уравнения не меняются если время изменяет свой знак. Эта односторонность создается, напротив, исключительно начальными условиями.

Это, однако, не следует понимать так, что для любого опыта следует каждый раз предполагать, что имеют место вполне определенные начальные условия, а не противоположные, столь же возможные; напротив, достаточно единого основного предположения о первоначальных свойствах механической картины Вселенной, и из него затем уже вытекает с логической необходимостью, что, где бы тела ни вступали во взаимодействие, должны возникать правильные начальные условия. Действительно, наша теория требует только, что всякий раз, когда тела вступают во взаимодействие, начальное состояние образованной из них системы должно быть совершенно исключительным по своим свойствам (упорядоченным, маловероятным); такими свойствами должны обладать лишь очень немногие состояния этой механической системы при данных внешних механических условиях. Этим и объясняется, что система принимает со временем состояния, которым более не присущи такие свойства и которые мы называем неупорядоченными. Так как большинство состояний системы не упорядочены, мы называем их также вероятными состояниями.

Упорядоченное начальное состояние относится к неупорядоченному не так, как определенное состояние к состоянию, ему противоположному (возникающему из него одним только обращением направления всех скоростей); состояние, противоположное упорядоченному, является всегда снова упорядоченным состоянием.

Установившееся наиболее вероятное состояние, которое мы назовем состоянием максвелловского распределения скоростей, так как Максвелл впервые нашел для него математическое выражение в частном случае, не является исключительным единичным состоянием, которому противостоит в бесконечное число раз больше немаксвелловских распределений скоростей; оно, напротив, характеризуется тем, что большинство всех вообще возможных состояний имеет характерные свойства максвелловского распределения состояний, и по сравнению с ними число возможных распределений скоростей, значительно отличающихся от максвелловского, исчезающе мало. При этом критерий одинаковой возможности или одинаковой вероятности различных распределений состояний дает всегда теорема Лиувилля.

Для того чтобы объяснить, почему сделанные при этих предположениях вычисления соответствуют наблюдаемым в действительности процессам, следует принять, что чрезвычайно сложная механическая система представляет хорошую картину Вселенной, если предположить, что она как целое, или, по крайней мере, чрезвычайно большая окружающая нас часть ее, находилась первоначально в весьма упорядоченном, а следовательно, в весьма невероятном состоянии. Если это имеет место, то, где бы ни вступали во взаимодействие две или несколько малых частей ее, система, образованная из них, первоначально должна находиться в упорядоченном состоянии и, будучи предоставлена самой себе, должна стремиться к неупорядоченному, наиболее вероятному состоянию.

§ 88. О возвращении системы к прежнему состоянию

К этому мы добавим еще следующее.

1. Характерное различие между упорядоченным и неупорядоченными состояниями обуславливается отнюдь не знаком y времени. Если в том состоянии, которое мы приняли в качестве начального состояния механической картины Вселенной, в точности обратить направления всех скоростей, не меняя их величину и положение частей системы, или, иными словами, если проследить за состояниями системы в обратном направлении, то точно так же имели бы сначала маловероятное состояние и с течением времени приходили бы ко все более вероятным состояниям. Только за те промежутки времени, которые ведут от очень маловероятного начального состояния к много более вероятному более позднему состоянию, состояния в положительном направлении времени изменяются иначе, чем в отрицательном.

2. Переход от упорядоченного к неупорядоченным состояниям лишь крайне вероятен. Также и обратный переход имеет известную вычислимую, хотя и невообразимо малую вероятность, которая действительно стремится к нулю только в предельном случае, когда число молекул становится бесконечным. Следовательно, то, что замкнутая система, состоящая из конечного числа молекул, первоначально находившаяся в упорядоченном состоянии и затем перешедшая к неупорядоченному, по прошествии невообразимо длительного при большом числе молекул времени должна снова принимать упорядоченные состояния, не только не опровергает нашу теорию, но даже является ее подтверждением.

Не следует, однако, представлять себе дело таким образом, что два газа, которые первоначально находились не смешанными в сосуде с абсолютно гладкими индифферентными стенками емкостью 0,1 л, смешиваются, через несколько дней снова разделяются, затем снова смешиваются и т. д. Напротив, согласно тем же принципам, по которым я сделал аналогичный расчет в «Wied. Ann.», 1896, Bd. 57, S. 783, получается, что после первого смешения снова произошло бы сколько-нибудь заметное разделение лишь спустя время, несравненно много большее чем $10^{10^{10}}$ лет. Легко понять, что это практически означает «никогда», если учесть, что согласно теории вероятностей в этом промежутке времени должно было бы содержаться много лет, в течение которых все жители большого города в один и тот же день совершили бы самоубийство или во всех его зданиях возник бы пожар (страховые общества в полном согласии с действительностью не принимают во внимание такие случаи). Если даже значительно меньшую вероятность не отождествлять практически с невозможностью, то никто не может быть уверен в том, что за сегодняшним днем последует ночь, а за нею снова день.

Мы здесь уделяли внимание главным образом процессам в газах и для этого случая вычисляли функцию H . Однако законы вероятностей, которым подчиняются движения атомов в твердых и капельно-жидких телах, очевидно, в этом отношении качественно не отличаются от законов, справедливых для газов, так что вычисление функции H , соответ-

ствующей энтропии, для твердых и капельно-жидких тел хотя и связано, быть может, с большими математическими трудностями, но не содержит ничего принципиального.

§ 89. Связь со вторым началом теории тепла

Таким образом, если представить себе Вселенную в виде составленной из чрезвычайно многочисленных атомов громадной механической системы, которая вышла из очень упорядоченного начального состояния и в настоящее время еще находится в основном в упорядоченном состоянии, то мы получим отсюда следствия, которые фактически находятся в полном согласии с наблюдаемыми явлениями, хотя с чисто теоретической, я бы сказал, философской, точки зрения это представление по сравнению с представлениями общей термодинамики, стоящей на чисто феноменологической точке зрения, содержит некоторые новые стороны. Общая термодинамика исходит из того, что, насколько можно судить на основании имеющегося опыта, все процессы природы оказываются необратимыми. Поэтому в согласии с принципами феноменологии общая термодинамика формулирует второе начало прежде всего так, что утверждается безусловная необратимость всех процессов природы в качестве так называемой аксиомы, точно так же как общая физика, стоящая на чисто феноменологической точке зрения, утверждает как аксиому бесконечную делимость материи.

Подобно тому как дифференциальные уравнения теории упругости и гидродинамики, в основе которых лежит эта последняя аксиома, всегда останутся основой феноменологического описания большой группы явлений природы как простейшие приближенные выражения фактов, точно так же это относится и к формулам общей термодинамики. Никогда никому не пришло бы в голову требовать, чтобы от этих формул совершенно отказались ради молекулярной теории. Однако надо избегать и противоположной крайности — возведения в догму одной только убаюкивающей феноменологии.

Точно так же, как дифференциальные уравнения представляют лишь математический метод вычисления и их подлинный смысл можно понять только с помощью представлений, основанных на большом конечном числе элементов, наряду с общей термодинамикой и не умаляя ее важности, которая никогда не может поколебаться, развитие механических представлений, делающих ее наглядной, способствует углублению нашего познания природы, причем не вопреки, а именно благодаря тому, что они не во всех пунктах совпадают с общей термодинамикой, но открывают возможности новых точек зрения. Так, общая термодинамика придерживается безусловной необратимости всех без исключения процессов природы. Она принимает функцию (энтропию), значение которой при всяком событии природы может изменяться лишь односторонне, например увеличиваться. Следовательно, любое более позднее состояние Вселенной отличается от любого более раннего существенно большим значением энтропии. Разность между энтропией и ее макси-

мальным значением, которая является двигателем всех процессов природы, становится все меньше. Несмотря на неизменность полной энергии, ее способность к превращениям становится, следовательно, все меньше, события природы становятся все более вялыми, и всякий возврат к прежнему количеству энтропии исключается.

Нельзя утверждать, что это следствие противоречит опыту, так как оно выходит за пределы наших современных знаний, но, вполне признавая осторожность, необходимую при таких выходящих за пределы опыта заключениях в масштабе Вселенной, нужно все же согласиться с тем, что оно мало удовлетворительно и желательно было бы найти выход, удовлетворительный во всех отношениях, независимо от того, представляем ли мы себе время бесконечным или циклически замкнутым. В любом случае мы предпочли бы рассматривать существующую на опыте его односторонность лишь как видимость, происходящую от ограниченности нашей точки зрения.

§ 90. Применение ко Вселенной

Но можно ли совместить наблюдаемую на опыте необратимость хода всех известных нам процессов природы с идеей неограниченности явления природы, заданную нам односторонность течения времени с его бесконечностью или циклической замкнутостью? Тот, кто хотел бы ответить на этот вопрос в утвердительном смысле, должен был бы в качестве картины Вселенной воспользоваться системой, изменения которой во времени даются уравнениями, в которых положительное и отрицательное направления времени равноправны и которые тем не менее благодаря специальному предположению объясняют видимость необратимости в течение длительных промежутков времени. Это получается как раз при атомистическом мировоззрении.

Можно представить себе Вселенную как механическую систему, состоящую из громадного числа составных частей и с громадной продолжительностью существования, так что размеры нашей системы неподвижных звезд ничтожны по сравнению с протяженностью Вселенной, и времена, которые мы называем эонами, ничтожны по сравнению с длительностью ее существования. Тогда во Вселенной, которая в общем везде находится в тепловом равновесии, т. е. мертва, то тут, то там должны существовать сравнительно небольшие области протяженности нашего звездного пространства (назовем их единичными мирами), которые в течение сравнительно короткого времени эры значительно отклоняются от теплового равновесия, причем одинаково часты такие, в которых вероятность состояния увеличивается, и такие, в которых она уменьшается. Следовательно, для Вселенной оба направления времени неразличимы, так же как в пространстве не существует верха и низа. Но так же, как в определенной точке земной поверхности направление к центру Земли определяется как направление книзу, живое существо, находящееся в определенной фазе времени такого единичного мира, будет определять направление времени к менее вероятным состояниям ина-

че, чем противоположное направление (первое — как прошлое, начало, второе — как будущее, конец), и в соответствии с таким наименованием для него небольшие, изолированные от Вселенной области «сначала» будут всегда находиться в маловероятном состоянии. Этот метод кажется мне единственным методом, при котором можно представлять себе второе начало, тепловую смерть каждого единичного мира, без одностороннего изменения всей Вселенной от определенного начала к заключительному конечному состоянию.

Никто, конечно, не станет считать подобные умозрения ни важными открытиями, ни, тем более, как это делали древние философы, высшей целью науки. Однако законно ли высмеивать их как нечто совершенно бессмысленное — в этом можно сомневаться. Кто знает, не расширяют ли они круг наших представлений и, делая мышление более гибким, не способствуют ли познанию действительности?

То, что в природе переход от вероятного к маловероятному состоянию происходит не так же часто, как обратный переход, можно было бы удовлетворительно объяснить, предположив, что вся окружающая нас Вселенная находилась в очень маловероятном начальном состоянии, в результате которого любая система вступающих во взаимодействие тел также первоначально находится, вообще говоря, в маловероятном состоянии. Но на это можно возразить, что в различных местах должен также происходить и быть наблюдаемым переход от вероятных к маловероятным состояниям. На это дают ответ как раз только что приведенные космологические рассуждения. Из численных данных о невообразимой редкости перехода от вероятного к менее вероятному состоянию, разыгрывающегося в поддающихся наблюдению областях в течение доступного наблюдению времени, становится ясным, что такой процесс в пределах того, что мы называли в космологических рассуждениях единичным миром, в частности в нашем единичном мире, так исключительно редок, что всякая возможность его наблюдения исключена.

Однако во всей Вселенной, являющейся совокупностью всех единичных миров, процессы с обратной последовательностью в самом деле имеют место. Только существа, быть может наблюдающие эти процессы, считают время снова движущимся от маловероятных к более вероятным состояниям, и никогда нельзя будет открыть, считают ли они время противоположно нам, так как они отделены от нас во времени зонами, в пространстве $10^{10^{10}}$ расстояниями до Сириуса, и вдобавок их язык не имеет никакого отношения к нашему.

Конечно, этому можно улыбаться, но нужно согласиться с тем, что развитая здесь картина мира возможна, что она свободна от внутренних противоречий, а также полезна тем, что открывает перед нами новые точки зрения и побуждает нас во многом не только к умозрениям, но и к экспериментам (например, исследования границы делимости, величины радиуса действия и связанных с ними отклонений от уравнений гидродинамики, диффузии, теплопроводности и т. д.), к которым не могла бы повести никакая другая теория.

§ 91. Применение исчисления вероятностей в молекулярной физике

Допустимость указанных в предшествующем применении исчисления вероятностей была подвергнута сомнению. Но так как исчисление вероятностей оправдало себя в столь многих частных случаях, я не вижу никаких оснований, по которым оно не могло бы быть применимым также и в процессах природы более общего характера. Конечно, применимость исчисления вероятностей к молекулярному движению в газах нельзя строго вывести из дифференциальных уравнений для движения их молекул. Она вытекает скорее из многочисленности газовых молекул и из большой длины их путей, благодаря чему свойства газа в точке, в которой молекула испытывает столкновение, совершенно не зависят от его свойств в точке, в которой она столкнулась в предыдущий раз. Правда, полная независимость может получаться только по истечении бесконечного времени при бесконечном числе газовых молекул. При конечном числе молекул, движущихся в неизменном сосуде с идеально гладкими индифферентными стенками, максвелловское распределение скоростей никогда не будет получаться абсолютно точно и сколь угодно долго.

Практически, однако, от стенок всегда будут исходить возмущения, которые уничтожают всякую периодичность, обусловленную конечным числом молекул. Во всяком случае, применимость исчисления вероятностей к теории газов никогда не была опровергнута; возникающей в эрах периодичностью движения конечной замкнутой системы она скорее даже подтверждается, а так как таким путем мы приходим к вполне согласующейся картине Вселенной, побуждающей нас к умозрениям и экспериментам, в теории газов его безусловно следует применять.

Впрочем, мы видим, что исчисление вероятностей играет в физике еще иную роль. Вычисление погрешностей знаменитым методом Гаусса оправдывает себя в чисто физических процессах, так же как расчеты страхования — в статистических. То, что в оркестре звучания унисона закономерно усиливаются и подчас случайно не уничтожаются интерференцией, обуславливается законами вероятностей, которые также объясняют природу неполяризованного света.

Так как у нас любят сейчас представлять время, когда наши воззрения на природу станут совершенно иными, мне хочется еще упомянуть, что основные уравнения движения для отдельных молекул могут оказаться лишь приближенными формулами, дающими средние значения, которые вытекают согласно исчислению вероятностей из совместного действия очень большого количества отдельных движущихся частиц, составляющих окружающую среду, так же как, например, в метеорологии законы всегда справедливы лишь для средних значений, получающихся только из длинного ряда наблюдений согласно исчислению вероятностей. Конечно, эти частицы должны быть так многочисленны и двигаться так быстро, что уже за миллионную долю секунды мы получили бы правильные средние значения.

II. ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

О СВЯЗИ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ, ОТКРЫТОЙ Г-НОМ БАРТОЛИ* [1]

В связи с моим рефератом работы Эдди¹ «Лучистая теплота как исключение из второго начала термодинамики» г-н проф. Е. Видеман любезно обратил мое внимание на интересную статью Бартоли² [2]. Помимо весьма полного обзора предыстории радиометра и собственных тщательных наблюдений с его помощью (среди них особую важность представляет исследование условий, при которых чувствительные крутильные весы могут быть защищены от возмущающего влияния радиометрических сил), эта статья содержит доказательство одной новой связи лучистой теплоты со вторым началом термодинамики. Хотя мои взгляды по этому вопросу, который даже не был упомянут в реферате статьи Бартоли³ в «*Fortschritte der Physik*», еще не окончательно оформились, я все же считаю необходимым изложить здесь некоторые относящиеся к нему соображения. Я делаю это для того, чтобы побудить либо самого г-на Бартоли, либо других физиков к дальнейшему обсуждению этого предмета, который, как мне представляется, в любом случае заслуживает большего внимания, чем ему уделялось до сих пор.

Г-н Бартоли исходит из того обстоятельства, что в пронизанном лучистой теплотой пространстве имеется хотя и небольшая, но все же конечная энергия в форме теплового излучения⁴, которая при уменьшении объема этого пространства может быть сообщена находящимся в нем телам. Представим себе, например, четыре замкнутых поверхности *A*, *B*, *C* и *D*. Пусть *B* полностью находится внутри *A*, *C* — внутри *B*, а *D* — внутри *C*; *A* и *D* пусть будут абсолютно черными, *B* и *C* — абсолютно отражающими изнутри и снаружи и нетеплопроводными; температура у *D* пусть будет больше, чем у *A*. Все пространство между *A* и *D* пусть представляет собой абсолютный вакуум. В начальный момент времени *B* пусть будет иметь отверстие, так что *A* облучает все пространство между *B* и *C*. Пусть теперь отверстие в *B* закроется, а в *C* где-нибудь об-

* *Ann. Phys.*, 1884, Bd. 22, S. 31—39. Пер. И. С. Алексеева.

¹ *Eddy* — *Beibl.* 1883, Bd. 7, p. 251.

² *Bartoli*. *Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore*, Florenz bei Le Monnier, 1876.

³ *Bartoli*. — *Fortschritte*, 1876, Bd. (2) 32, S. 888, 1541.

⁴ Ср. *Thomson*. — *Edinb. trans.*, vol. 21, p. 57; *Phil. Mag.*, vol. (4) 9, p. 36; *C. r. Acad. sci. P.*, 1854, vol. 39, p. 529.

разуется отверстие; затем поверхность B пусть уменьшается до тех пор, пока остающееся между нею и C пространство станет очень малым по сравнению с пространством, которое было между этими двумя поверхностями первоначально. При этом почти вся энергия, существующая между B и C в форме излучения, будет передана поверхности D . Теперь пусть отверстие в поверхности C опять закроется, а в поверхности B откроется. В конце концов B пусть примет свою прежнюю форму и величину⁵. Уменьшение объема, заключенного внутри поверхности B , может быть осуществлено либо сморщиванием абсолютно гибких поверхностей (наподобие гармошки), либо вдвиганием друг в друга не испытывающих трения трубок (как в бинокле). Согласно представлениям, используемым в настоящее время в теории теплоты, посредством только что описанного процесса, который может быть повторен сколь угодно часто, некоторое количество тепла, которое практически, конечно, очень мало, если объем, содержащийся внутри поверхности B , не является очень большим, передастся без компенсации от более холодного тела к более горячему. Поэтому, если твердо придерживаться справедливости второго начала, то какое-то из использовавшихся представлений должно быть исправлено. Наиболее естественно предположить, что абсолютно отражающих поверхностей не существует. В таком случае внутренняя поверхность B , коль скоро C является открытой, будет принимать тепло от D , которое отчасти будет сообщаться, благодаря теплопроводности, внешней стороне поверхности B , отчасти впоследствии, когда B открыто, будет излучаться в направлении к A . Внешняя сторона поверхности C точно так же будет принимать тепло, коль скоро C окажется открытой, которое она будет излучать на A , если B будет опять открытой; в последнем случае поток тепла проходит также через C . Следовательно, B и C можно считать состоящими из трех слоев, из которых два самых внешних являются хорошо отражающими, а средний — плохо проводящим тепло. Посредством достаточного увеличения объемов при остающейся той же самой толщине слоев всегда можно достигнуть теоретически, хотя практически это и недостижимо, что воспринятое от поверхностей B и C и снова отданное тепло будет малым по сравнению с теп-

⁵ Бартоли дает только два частных примера обсуждаемого здесь общего случая; во-первых, поверхности, обозначенные здесь через A , B , C и D , у него представляют собой концентрические сферические поверхности, в которых не открывают и закрывают отверстия, а которые полностью исчезают и возникают опять; далее, A и D являются двумя абсолютно черными противоположающимися поверхностями цилиндра, а B и C представляют собой два поршня, способные перемещаться внутри него, которые, так же как и внутренняя сторона боковой поверхности цилиндра, являются абсолютно отражающими и нетеплопроводными. Вместо образования отверстий осуществляется следующий процесс: 1) поршень B сдвигается в сторону, поршень C вплотную прижат к D . Поверхность A , которая имеет более низкую температуру, чем D , облучает весь цилиндр; 2) поршень B придвигается вплотную к A , а C отодвигается; 3) B смещается по направлению к D , так что энергия, содержащаяся в цилиндре в виде излучения, сообщается более нагретой поверхности D . Далее этот процесс начинается заново, причем поршни B и C просто меняются ролями. На с. 25 Бартоли обещает в будущем описать еще и другие механизмы, однако статья, в которой это было бы сделано, мне неизвестна.

лом, содержащимся между B и C в виде излучения, поскольку первое пропорционально площади, а второе — объему. Работа, потерянная при сморщивании или вдвигании поверхности B , а также при открывании и закрывании отверстий, благодаря неизбежному внутреннему или внешнему трению, равно как и возможная компенсация теплоты, могут быть сделаны незначительными одинаковым образом посредством увеличения объемов при неизменной толщине; отверстия также могут быть закрытыми пластинами из каменной соли в состояниях, которые назывались открытыми. Этим самым противоречие со вторым началом представляется мне все еще не преодоленным; но, конечно, скорость сокращения поверхности B не должна уменьшаться ниже определенной границы, потому что в противном случае при меньшем давлении теплота, проходящая через поверхности B и C , превышала бы полученную.

Мне представляется, что выход должен заключаться только в предположении, что само тепловое излучение или связанная с ним среда оказывают силовое воздействие на тело. Бартоли предполагает, что тепловые лучи оказывают давление на тела, подобно тому, как это многократно наблюдалось для звуковых волн. Я попытаюсь облечь это предположение в формулы, насколько это можно сделать, несмотря на отсутствие ясности в этом предмете. Мы предположим, что давление, которое тепловое излучение оказывает на единицу поверхности, всегда направлено перпендикулярно к ней и что для замкнутого пространства, со всех сторон окруженного нетеплопроводными телами, находящимися при одинаковой температуре, оно представляет собой некоторую функцию только абсолютной температуры $f(t)$. Согласно закону Кирхгофа теплота, содержащаяся в таком пространстве в виде излучения, должна быть равна объему v , умноженному на некоторую функцию от температуры. Пусть тепло, излучаемое в единицу времени единицей поверхности абсолютно черного тела, будет $\phi(t)$, тогда количество тепла $\phi(t) \cos \vartheta d\vartheta$ излучается из него так, что угол между лучом и перпендикуляром к поверхности будет лежать между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Рассмотрим цилиндр, основанием которого является только что упомянутая черная поверхность единичной площади, а высота которого ϵ является бесконечно малой. Тогда тепло, испускаемое под углом, определенным выше, которое содержится в этом цилиндре в виде излучения, излученное в течение промежутка времени $\epsilon / \cos \vartheta$, будет равно $\phi(t) \cos \vartheta d\vartheta \epsilon / \cos \vartheta$. Интегрируя от 0 до $\pi/2$ и умножая еще на 2, так как черная поверхность поглощает ровно столько же, сколько излучает, мы получим полную теплоту, имеющуюся в цилиндре. Поделенная на объем ϵ цилиндра, она дает для теплоты, содержащейся в единице объема в виде излучения, значение $\pi \phi(t) / c$. Здесь c , конечно, представляет собой скорость распространения лучистой теплоты, предполагаемую одинаковой для всех лучей. Уравнение Бартоли $\theta = 2KR_s/v$ на с. 24, как мне кажется, относится только к тем лучам, которые распространяются почти вдоль радиусов сферы; однако к ним надо еще прибавить бесконечно много других в направлениях всех возможных хорд сферы, коль скоро эта сфера обладает самыми минимальными испускательной и поглощательной способностями.

Я воспользуюсь случаем заметить здесь, что я уже давно начал экспериментальные исследования теплового излучения как такового и с целью спектрального разложения, в ходе которых я заменял излучение черного тела излучением пространства, окруженного стенками одинаковой температуры из небольшого отверстия или щели в этих стенках, используя принцип, который недавно⁶ был применен Христиансенем [3] для объяснения повышенного излучения поцарапанных металлов. Сравнением с излучением гладких тел можно также определить их испускательную способность. Для того чтобы можно было применить второе начало к процессу, придуманному Бартоли, последний следует видоизменить так, чтобы он стал обратимым. Пусть в начальном состоянии поверхности B соотнесен тот же объем, что и C . Пусть C имеет отверстие, а B замкнута. Пусть, далее, B увеличивает свой объем на величину v и при этом облучается изнутри телом D , абсолютная температура которого равна t_2 , а извне — телом A , абсолютная температура которого равна t_1 . На единицу площади внутренней поверхности B , следовательно, будет оказываться давление $f(t_2)$, а на внешнюю сторону — $f(t_1)$. При движении первой должна быть совершена работа $v f(t_2)$, в то время как последняя производит работу $v f(t_1)$. Теплота, эквивалентная первой работе, равно как и теплота, существующая в виде излучения в объеме v , т. е. всего $Jv f(t_2) + \pi v \varphi(t_2)/c$, должна быть отнята у тела D , в то время как телу A будет сообщаться количество тепла, равное $Jv f(t_1) + \pi v \varphi(t_1)/c$. Здесь J представляет собой тепловой эквивалент работы. Чтобы процесс был обратимым, нужно теперь закрыть отверстие в поверхности C и еще более увеличить объем внутри поверхности B , пока в пространстве между B и C не установится температура t_1 . Так как это пространство представляет собой вакуум, под его температурой мы будем понимать температуру внутренней стороны поверхности B и внешней стороны поверхности C , которые по предположению являются одинаковыми. Эти поверхности, во всяком случае, обладают некоторой испускательной способностью, но их масса предполагается настолько малой, что тепло, содержащееся в ней, является бесконечно малым по сравнению с теплотой, содержащейся в виде излучения в пространстве между поверхностями B и C . При этом указанное пространство увеличивает свой объем еще на величину w . Тогда, как и выше, мы находим, что в результате этого телу A сообщается еще количество тепла, равное $Jw f(t_1) + \pi w \varphi(t_1)/c$. Обсуждение соотношений, имеющих место в пространстве между поверхностями B и C , провести труднее. Это пространство, или, если угодно, ограничивающие его поверхности имеют в какой-то момент времени абсолютную температуру t , его объем увеличивается на dv , а его температура на $-dt$ (dt является отрицательным, так как температура уменьшается). Тогда теплота, содержащаяся в этом пространстве, увеличивается на $(\pi/c)d[v\varphi(t)]$. Давление, оказываемое на внутреннюю сторону поверхности B , совершает при этом работу, равную $f(t)dv$. Так как теперь внутренняя и внешняя стороны по-

⁶ Christiansen C — Wied Ann, 1884, Bd 21, S 364.

верхности B разделены слоем, не проводящим тепло, и то же самое справедливо для поверхности C , и, далее, так как поверхности B и C не обладают массой, то изменения состояния пространства, заключенного между поверхностями B и C , приближенно являются адиабатическими. Увеличение теплосодержания должно быть эквивалентно работе, сообщенной извне, и, следовательно, отрицательной совершенной работе, т. е. имеем

$$(\pi/c) d[v\varphi(t)] = -Jf(t) dv,$$

откуда следует

$$\frac{\varphi'(t) dt}{af(t) + \varphi(t)} = -\frac{dv}{v},$$

где $a = Jc/\pi$.

Интегрируя здесь по всему только что описанному процессу, т. е. от v и t_2 до $v + w$ и t_1 , получим

$$l(v + w) - lv = \int_{t_1}^{t_2} \varphi'(t) dt / [af(t) + \varphi(t)],$$

где l — натуральный логарифм.

К этому надо закончить еще один, третий процесс, при котором в поверхности B снова создается отверстие и при замкнутой поверхности C она стягивается до объема внутри этой поверхности. Так как при этом внешнее и внутреннее пространство облучается при одной и той же температуре, то не совершается никакой работы и никакое тело не приобретает и не отдает тепла. Мы, таким образом, достигли начального состояния полностью обратимым способом, и согласно второму началу мы должны получить одно и то же значение, если теплоту, отнятую от тела D , разделим на t_2 или если теплоту, сообщенную телу A , поделим на t_1 , т. е.

$$[af(t_1) + \varphi(t_1)] (v + w)/t_1 = [af(t_2) + \varphi(t_2)] v/t_2,$$

или, с учетом найденного ранее,

$$l \frac{af(t_2) + \varphi(t_2)}{t_2} - l \frac{af(t_1) + \varphi(t_1)}{t_1} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varphi'(t) dt}{af(t) + \varphi(t)}.$$

Так как здесь t_1 и t_2 изменяются независимо, то легко видеть, что для выполнения этого уравнения необходимо и достаточно, чтобы было

$$d \frac{af(t) + \varphi(t)}{t} = \frac{\varphi'(t) dt}{t},$$

т. е.

$$f(t) = \frac{\pi}{Jc} \left[t \int \frac{\varphi(t) dt}{t} - \varphi(t) \right] = \frac{\pi}{Jc} t \int \frac{\varphi(t) dt}{t^2}.$$

Для стефановского закона излучения⁷ $\varphi(t) = At^4$, и, опуская постоянную, умноженную на t , которая не может быть определена при этом

⁷ Stefan J.—Wien. Ber., 1879, Bd. 79, S. 423.

способе рассмотрения и которую целесообразно положить равной 0, тогда имеем $f(t) = \pi \varphi(t)/3c$, что с точностью до численного множителя совпадает с результатом Бартоли. Если поверхность с одной стороны облучается при температуре t_1 , а с другой — при температуре t_2 , то на единицу площади действует разность давлений

$$p = [\varphi(t_2) - \varphi(t_1)] \pi / 3cJ.$$

Для $t_2 = 100^\circ \text{C}$, $t_1 = 0^\circ \text{C}$ $\varphi(t_2) - \varphi(t_1)$ равно количеству тепла, излученному черной поверхностью при 100°C в некоторую черную среду, находящуюся при 0°C , т. е. равно⁸

$$0,0167 \text{ г} \cdot \text{кал/с} \cdot \text{см}^2.$$

Механический эквивалент теплоты $1/J$ есть $43\,000 \text{ г} \cdot \text{см/гкал}$, наконец $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$, откуда следует, что $p = 0,00002 \text{ мг веса на квадратный сантиметр}$. Эта величина, правда, была бы в $10\,000$ раз большей, если положить температуру $t_2 \approx 3000^\circ$, причем, конечно, тогда опять на наблюдения оказывали бы сильное возмущающее влияние воздушные потоки. Противоречие же со вторым началом может быть устранено с помощью другой гипотезы. Например, можно предположить, что тела испытывают сопротивление типа трения со стороны среды, в которой распространяется тепловое излучение. Согласно вышесказанному оно, конечно, оказалось бы не зависящим от скорости движения, зато возрастало бы с температурой так же, как и тепловое излучение. Так как, однако, как уже указывалось, противоречие со вторым началом при малых скоростях поверхности B может быть устранено также благодаря теплопроводности в направлении толщины поверхностей B и C , коль скоро они являются тонкими, или благодаря приобретению и отдаче тепла этими поверхностями (коль скоро они являются толстыми), то вполне возможно, что гипотетическое сопротивление трения будет существенным только при значительных скоростях. В таком случае процесс вообще вряд ли может быть рассчитан количественно, так как он больше не будет обратимым. Однако сами эти пондеромоторные силы со стороны среды распространения теплового излучения всегда должны лежать за пределами области экспериментально доказуемого; тем не менее мне все же представляется в высшей степени интересным, что их существование оказывается возможным доказать априори с помощью второго начала.

⁸ Stefan J.—Wien. Ber., 1879, Bd 79, S 419; Christiansen C.—Wied. Ann., 1883. Bd. 19, S 280.

ВЫВОД ЗАКОНА СТЕФАНА О ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ТЕОРИИ СВЕТА * 1

Максвелл² получил из своей электромагнитной теории света результат, согласно которому луч света или лучистой теплоты должен при перпендикулярном падении оказывать давление на единицу поверхности, которое равно энергии, содержащейся в единице объема эфира и обусловленной движением света. Пусть некоторое абсолютно пустое пространство со всех сторон окружено стенками, непроницаемыми для теплового излучения и находящимися при абсолютной температуре t ; если обозначить энергию, содержащуюся в единице объема эфира благодаря наличию теплового излучения, через $\psi(t)$, то следует иметь в виду, что не все тепловые лучи падают перпендикулярно на стенку, испытывающую давление. Проще всего по аналогии со способом рассмотрения, примененным Крёнигом³ в теории газов, представлять пространство в виде куба, грани которого параллельны трем прямоугольным координатным осям. Лучше всего соответствующий среднему состоянию результат получается, если допустить, что параллельно каждой из трех координатных осей распространяется по одной трети теплового излучения. Тогда на каждую грань будет оказывать давление только одна треть всех лучей и давление на единицу площади стенки согласно закону Максвелла будет равно

$$f(t) = \frac{1}{3}\psi(t).$$

Эту формулу можно получить также с помощью следующих рассуждений. Результат Максвелла справедлив, если луч падает перпендикулярно к поверхности, на которую он оказывает давление, и поглощается этой поверхностью. Если бы он падал почти перпендикулярно и отражался под тем же углом, то давление было бы вдвое большим; если же он образует с перпендикуляром угол ϑ и отражается под тем же углом с той же интенсивностью, то по аналогии с ударом косо падающей молекулы должна учитываться только живая сила, приходящаяся на долю компоненты движения, нормальной к плоскости, на которую оказывается давление; эта живая сила равна полной живой силе луча, умноженной на $\cos^2\vartheta$. (Тогда импульс, как и другие величины, входят в выражения умноженными на $\cos\vartheta$.) Поэтому если мы снова обозначим полную живую силу лучей в единице объема через $\psi(t)$, то живая

* Ann. Phys., 1884, Bd. 22, S. 291—294. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Stefan J.—Wien. Ber., 1879, Bd. 79, S. 391.

² Maxwell A treatise on electricity and magnetism. Oxford: Clar. Press, 1873, vol. 2. Art. 792, p. 391.

³ Krönig A Grundzüge der Theorie der Gase. B.: A. W. Hain; Pogg Ann., 1856, Bd. 99, S. 315.

сила тех лучей, у которых угол, образуемый ими с нормалью к плоскости, испытывающей давление, лежит в промежутке между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, и которые распространяются в направлении к плоскости, испытывающей давление, равна $\frac{1}{2}\psi(t)\sin\vartheta d\vartheta$. Точно такой же величины будет живая сила лучей, которые распространяются вдоль той же прямой, но в направлении от плоскости, на которую оказывается давление. Полная энергия двух видов лучей, взятых вместе, следовательно, будет $\psi(t)\sin\vartheta d\vartheta$, и она согласно вышесказанному оказывает на единицу площади давление, равное $\psi(t)\cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta$. Для того чтобы учесть все вообще имеющиеся лучи, мы должны будем проинтегрировать это выражение от нуля до $\pi/2$, что дает уже указанное ранее значение $\frac{1}{3}\psi(t)$.

В моей статье об отношении лучистой теплоты ко второму началу, открытому Бартоли, я указал, что из второго начала для двух функций ψ и f получается соотношение $f = t \int \psi dt/t^2$, дифференциал которого имеет вид $tdf - fdt = \psi dt$, т. е. если, как это следует из электромагнитной теории света, положить $f = \frac{1}{3}\psi$, то получается $td\psi/3 = 4\psi dt/3$ и после интегрирования $\psi = ct^4$ — закон, который, как известно, уже давно был эмпирически установлен Стефаном и обнаружил хорошее согласие с наблюдениями. Таким образом, из электромагнитной теории света и второго начала непосредственно следует стефановский закон зависимости теплового излучения от температуры, что определенно представляет собой замечательный результат, особенно если учесть очевидно предварительный во многих местах характер приведенных вычислений.

Легко видеть, что и, наоборот, из второго начала и стефановского закона излучения получается то следствие, что в некотором пространстве, окруженном не проводящими тепло стенками, находящимися при одинаковой температуре, давление теплового излучения на единицу площади равно третьей части энергии излучения, содержащейся в единице объема. Это означает, что луч, который падает перпендикулярно к некоторой плоской поверхности единичной площади, оказывает на нее давление, которое равно энергии, содержащейся в единице объема луча, коль скоро он поглощается поверхностью, испытывающей давление. Если же он отражается ею с неослабленной интенсивностью, то давление является вдвое большим, т. е. равным энергии, приходящейся на единицу объема падающего и отраженного лучей, вместе взятых. Согласно эмиссионной теории, как мне представляется, вопреки мнению Гирна [1], на которое ссылается Бартоли в вышеупомянутой статье, давление должно быть во всех этих случаях вдвое большим по сравнению с тем, которое было найдено Бартоли. Впрочем, мне представляется, что с помощью гипотез, подобных тем, которые были выдвинуты Кирхгофом в его известном исследовании о равенстве поглощательной и испускательной способностей⁶, можно также доказать, что для абсолютно черного тела этот закон должен быть справедливым не только

⁴ Boltzmann L.— Wied. Ann., 1884, Bd. 22, S. 38.

⁵ $\psi(t)$ представляет собой величину, обозначавшуюся там через $\pi\phi(t)/cJ$.

⁶ Kirchhoff G.— Pogg. Ann., 1860, Bd. 109, S. 275; Sitzungsber. Berl. Acad., 1861.

для полного излученного количества теплоты, но также и для каждого отдельного вида лучей, так что при всех температурах теплота некоторого определенного вида лучей, испущенная черным телом, должна составлять одну и ту же долю полной испущенной теплоты, как предполагали Лехер⁷ и другие.

Я укажу здесь еще на один несколько упрощенный способ вывода уравнения, связывающего функции ψ и f , из процесса, описанного Бартоли. Пусть в полном цилиндре с абсолютно черной, непроницаемой для теплоты оболочкой перемещается гладкий поршень S ; этот поршень сначала касается основания B цилиндра, которое имеет единичную площадь и температуру t_0 , а затем удаляется от него на расстояние a (он находится справа от основания B). Все тепло в форме излучения $a\psi(t_0)$, имеющееся между B и S , так же как и вся теплота $af(t_0)$, затраченная на движение S , доставляется от B . Теплоту мы предполагаем измеряемой в единицах работы. Пусть, далее, пространство между B и S отгорожено от B некоторым другим поршнем T так, что его состояние теперь изменяется адиабатически и поршень S , который, так же как и поверхность оболочки цилиндра, должен содержать пренебрежимо малое количество тепла, продвинется еще на отрезок x дальше. Тогда для этого изменения состояния $d[(a+x)\psi(t)] = -f(t)dx$. Пространство справа от S и ограничивающая его противоположная поверхность G цилиндра всегда должны иметь температуру t , в конце концов устанавливающуюся также и слева. Вся теплота справа, полученная от поршня как благодаря совершению работы, так и благодаря уменьшению объема, $(a+x)[\psi(t) + f(t)]$, должна быть воспринята этой противолежащей поверхностью G . Процесс является обратимым; следовательно, будет иметь место

$$(a+x)[\psi(t) + f(t)]/t = a[\psi(t_0) + f(t_0)]/t_0 = c.$$

Если мы будем теперь рассматривать a и t_0 , а тем самым и c как постоянные, а x и t как изменяющиеся и добавим в обе части предыдущего уравнения $d[(a+x)f(t)]$, то, принимая во внимание дифференциал последнего уравнения, получим результат

$$\psi(t)dt + f(t)dt = tdf(t),$$

что совпадает с вышеприведенным уравнением.

⁷ Lecher E.—Wien. Ber., 1882, Bd. 85, S. 441; Wied. Ann., 1882, Bd. 17, S. 477.

О НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗЛУЧЕНИЯ. I * [1]

В трех сообщениях, представленных академии¹, г-н Планк получил ряд формул, которые, несомненно, окажутся полезными для расчетов экспериментов с электрическими резонаторами, а также, по-видимому, для теории дисперсии света. Однако я не могу согласиться с теми выводами, которые он делает из них для объяснения или схематического представления необратимых процессов.

Коль скоро нигде не имеет места выделение джоулева тепла, то для произвольных электрических резонаторов, находящихся в поле, также остается неизменно справедливой теорема, согласно которой максвелловские уравнения и граничные условия нигде не нарушаются, если в поле и во всех резонаторах в некоторый момент времени оставить неизменными полные электрические силы и поляризации, а направление времени и полные магнитные силы и поляризации просто изменить на обратные. Как известно, тела бесконечной электропроводности представляют собой не что иное, как области пространства, в которые не могут проникать электромагнитные колебания и от которых они будут полностью отражаться. В простейшем случае, когда резонаторы состоят исключительно из тел с бесконечной электропроводностью, они ведут себя, следовательно, только как надлежащим образом выполненные полости, от которых волны будут полностью отражаться и которые существенно не отличаются от замкнутых зеркальных поверхностей соответствующей формы. Если, следовательно, в некоторой области пространства, повсюду окруженной совершенными зеркалами и содержащей произвольные электрические резонаторы, для поля и резонаторов, поскольку они содержат также и диэлектрики, внезапно изменить все магнитные силы и поляризации на обратные без изменения электрических сил и поляризаций, то весь процесс излучения пойдет точно в обратном направлении.

Если несколько ранее некоторый резонатор подвергался воздействию электромагнитной плоской волны и таким образом был приведен в совместные колебания с ней, благодаря которым испускаемые им волны стали распространяться далее в измененном виде, то в этом случае и модифицированная волна была бы обращена; испущенная резонатором волна при этом радиально возвратилась бы в него. В резонаторе благодаря этому был бы возбужден процесс излучения, как и раньше, только в обратной последовательности, а плоская волна в конце концов снова покинула бы резонатор в том же самом виде, в котором она достигла его вначале. Естественно, при этом предполагается, что отсутствуют как выделение джоулева тепла, так и не содержащиеся в уравнениях Мак-

* Berl. Ber., 1897, S. 660—662. Пер. Н. С. Алексеева.

¹ Berl. Ber., 21 марта 1895, 20 февр. 1896, 4 февр. 1897.

светла процессы типа магнитного или диэлектрического гистерезиса. Все односторонности, которые г-н Планк обнаруживает в действиях резонаторов, следовательно, происходят от того, что он выбирает односторонние начальные условия.

Молекулярный аналог этому мы имели бы, если бы взяли вместо резонатора фиксированный в пространстве шар, а вместо электрических волн — множество маленьких шариков, которые, по крайней мере в непосредственной близости от неподвижного шара, налетают на него по параллельным прямолинейным траекториям. Благодаря отражениям от неподвижного шара, их движение очень скоро становится весьма неупорядоченным. Но если в некоторый момент времени все скорости изменить на в точности противоположные, то весь процесс опять пошел бы в обратном направлении. В этом отношении нет никакого различия между чисто механическими и электрическими процессами, коль скоро исключается выделение тепла.

Принимать диссипацию энергии как опытный факт и довольствоваться теми формулами, которые общая механическая теория теплоты установила как наилучшее выражение этого опытного факта, представляет собой точку зрения, против которой ничего нельзя выразить. То, что механические или вообще заимствованные из теории консервативных процессов образы в будущем окажутся еще полезными, нельзя доказать с математической надежностью, исходя из большой пользы, которую они приносили до сих пор. Но если кто-нибудь захочет сконструировать образы диссипативных явлений с помощью электромагнитных волн, то это можно будет сделать лишь с помощью опять же не новой, а, напротив, очень старой гипотезы, что начальные состояния являются особым образом упорядоченными. Так как при этом исходят из дифференциальных уравнений, а именно из основных электромагнитных уравнений, то получается полная аналогия с предельными значениями, к которым приближаются молекулярные образы, если число молекул предполагается бесконечным, а их величина — бесконечно малой. Молекулярные образы диссипативных явлений, в которых число молекул предполагается очень большим, но конечным, как это имеет место, например, в теории газов, еще обнаруживают особенности. То, что они нигде не приходят в противоречие с наблюдаемыми явлениями, я показал, надеюсь, в своих возражениях гг. Ломмидту, Калверуэллу, Пуанкаре, Цермело и др.² Я также надеюсь, что некоторые заключительные выводы из молекулярной картины, не совпадающие с общепринятыми взглядами и касающиеся невероятно больших промежутков времени или неизмерно протяженных тел или тел, которые состоят только из нескольких молекул, говорят не против, а даже, наоборот, о применимости этих образов, так как они могут явиться стимулом для новых рассуждений и экспериментов.

² Nature, 28 февраля 1895, vol. 51; Wied. Ann., 1896, Bd. 57, S. 773; 1897, Bd. 60, S. 392.

Я не хочу здесь останавливаться на вычислениях г-на Планка, так как об установлении некоторого математического выражения, которое играет роль, аналогичную энтропии, так же как и о доказательстве того, что излучение происходит односторонне, речь здесь не идет. Только для специального, с самого начала односторонне выбранного возбуждения можно показать, что излучение вообще в бесконечном пространстве и по меньшей мере через очень долгое время в замкнутом пространстве будет иметь следствием односторонне протекающие явления.

О НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗЛУЧЕНИЯ. II *

Чтобы устранить сомнения по поводу того, хорошо ли я понял сообщения г-на Планка¹, да будет мне позволено еще раз коротко уточнить современное состояние вопроса. Конечно, возможно, и во всяком случае было бы достойным благодарности, получить некоторый аналог теоремы энтропии также и для явлений излучения, исходя из общих законов этих явлений и руководствуясь такими же принципами, какие приняты в теории газов. Поэтому меня бы порадовало, если бы принятые с этой целью рассуждения г-на Планка о законе рассеяния электрических плоских волн на очень малых резонаторах оказались полезными. Его вычисления, впрочем, очень просты, и их правильность ни в коей мере не ставится под сомнение.

Однако когда г-н Планк во втором сообщении снова утверждает, что в природе вообще пока не известен никакой процесс, в котором необратимые изменения вызываются исключительно консервативными силами, то я не могу с этим согласиться. Допуская теории, которые, как и планковская, предполагают определенные условия, мы увидим, что необратимые процессы осуществляются также и при других механических изменениях. Если я строю «теорию» бесконечно большого числа материальных точек, которая с самого начала предполагает условие, что их скорости в непосредственной близости от одного или произвольно большого числа фиксированных силовых центров или небольших упругих шаров почти равны и одинаково направлены², то я могу с таким же правом исключить те случаи, когда они налетают точно на эти центры (захватываясь ими), и тем самым обеспечить односторонность протекания явлений, как г-н Планк исключает волны, сходящиеся на резонаторе.

* Berl. Ber., 1897, S. 1016—1018 Пер И. С. Алексеева.

¹ Berl. Ber., 4 февраля и 8 июля 1897

² Для этой цели можно также взять первоначально равномерно текущую в одном направлении без трения массу воды или воздуха, в которой находятся небольшие твердые препятствия, или что-нибудь подобное. Специальные уравнения, вытекающие из общих уравнений для такого рода случаев, будут всегда содержать, как и уравнения г-на Планка, производные по времени нечетного порядка.

Напротив, в некотором конечном ограниченном (в механических задачах абсолютно упругой, при электромагнитных колебаниях — абсолютно отражающей замкнутой оболочкой) пространстве в любом случае также является возможным прямо противоположный процесс. Содержатся в этом пространстве резонаторы или не содержатся, в последнем случае абсолютно безразлично³. Кроме того, никакой вид предельного перехода не поможет избавиться от мест поглощения волн. То, что решение задачи всегда должно обладать этим свойством, ни в коем случае нельзя забывать.

Ничего не изменило бы здесь также и без того физически недопустимое предположение, что резонаторы являются бесконечно малыми в математическом смысле. Ибо тогда для того, чтобы получить рассеяние конечного количества энергии, нужно было бы предположить, что в некотором, хотя и очень большом по сравнению с размерами резонатора, но все еще бесконечно малом пространстве имеют место бесконечно сильные электромагнитные колебания, которые все еще удовлетворяют уравнениям Максвелла. Если отвлечься от этой трудности, то и в этом случае каждой волне, исходящей от резонатора, соответствует такая же волна, сходящаяся к нему в обратном направлении, и для общей теории этих процессов, которая не исключает отдельных случаев, а охватывает все их одинаковым образом, каждый процесс опять является обратным.

Доказательство того, что при молекулярных процессах по истечении некоторого конечного промежутка времени должно наступить то же самое состояние, поконится исключительно на предположении о конечном числе молекул. Было бы абсурдным ожидать, что совокупность конечного числа молекул приводит к полной аналогии с изложением второго начала. Оно может быть справедливым только в пределе, к которому приближаются явления при возрастании числа молекул. Если вместо электромагнитных дифференциальных уравнений взять уравнения в конечных разностях между конечным числом элементов⁴, то там также будет действовать аналогичный закон.

Поэтому, если г-н Планк утверждает, что, как ему кажется, его путь представляет лучшую перспективу обоснования рациональной теории необратимых процессов, чем прежние представления, то об этом с ним так же не будут спорить, как и по поводу высказанного им в первом сообщении мнения, что составленный исключительно из консервативных действий, но все же односторонне протекающий процесс следует искать

³ Если они являются бесконечно хорошими проводниками, то в них совершенно ничего не изменится, но если они содержат диэлектрики, то, естественно, их магнитные поляризации следует включить в обращение направлений.

⁴ Предчувствуя, что мне еще придется цитировать то место, где я указывал на это не только как на возможное, но — благодаря первому шагу перед предельным переходом — даже как на обязательное, я отыскал его в «Wien. Ber.», Bd. 105, S. 911 и был поражен тем, что я начал изложение со странных по стилю слов «если Герц честный человек», которые в «Wied. Ann.», Bd. 60, S. 235 (Populäre Schriften, N 10, S. 145) я заменил, с целью предупредить ложное истолкование, словами «если мы честные люди» [2].

за пределами процессов, предполагаемых теорией газов. Не нужно только принимать эти утверждения так, как будто г-н Планк привел какое-то основание для своего мнения.

Я хочу высказать еще три соображения.

1. Уже в моем первом сообщении⁵ я сделал возражение, что поверхности бесконечно хорошо проводящих резонаторов можно рассматривать просто как части стенки и что поэтому, благодаря присутствию таких резонаторов, невозможно будет поколебать правильность утверждения г-на Планка: «Легко видеть... стационарные конечные состояния исключаются» (Berl. Ber., 4 февраля 1897, конец с. 58). Это же утверждение содержит непосредственное доказательство, что необратимость в его смысле не может быть реализована также и посредством резонаторов. Поэтому всякая попытка доказать, что предположенное им условие, которое первоначально заключалось в наличии конечного ограниченного абсолютными зеркалами пространства, должно сохраняться в бесконечности, также является бесперспективной.

2. Чисто механические модели, для которых в точности выполняются уравнения электромагнитной теории света, довольно сложны, и гипотеза об их действительном существовании в эфире является неприемлемой. Однако они все же возможны математически. Если поэтому электрические или даже акустические резонаторы могут послужить причиной необратимых процессов, то, по крайней мере, должно быть неверным мнение г-на Пуанкаре, что необратимые процессы принципиально выводимы из дифференциальных уравнений чистой механики.

3. Точно так же, как в теории газов, для излучения можно определить наивероятнейшее состояние, или, точнее, общую формулу, которая охватывает все множество состояний, в которых волны являются не упорядоченными, а разнообразнейшими способами движутся как попало. Оно будет достигаться с очень большой вероятностью из каждого упорядоченного начального состояния в резонаторе достаточно больших пространственных размеров. То, что неупорядоченное состояние превратится снова в упорядоченное, будет иметь место лишь в относительно небольшом числе исключительных случаев. Невозможность этого для излучения может оказаться такой же малой, как и в теории газов. Ибо если вместо дифференциальных уравнений взять уравнения в конечных разностях (эфир мыслится состоящим из большого конечного числа векторных атомов), то в ограниченном пространстве (за исключением особых случаев) состояние, сколь угодно близкое к начальному, должно повториться за конечный промежуток времени, а если также предположить большое конечное число возможных состояний векторных атомов, то начальное состояние должно, вообще говоря, повториться даже точно.

⁵ Berl. Ber., 17 июня 1897, S. 660.

О МНИМО НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗЛУЧЕНИЯ *

§ 1. В двух сообщениях академии¹ я, думаю, доказал, что в вакууме или произвольном совершенном диэлектрике, содержащем резонаторы без омического сопротивления и ограниченном абсолютно отражающими стенками, все электромагнитные процессы могут протекать также и в точно обратном направлении. Доказательство представляется особенно простым в случае, когда резонаторы составлены только из неподвижных абсолютно проводящих листов и проволок или могут быть мысленно представлены состоящими из них без изменения действия этих резонаторов.

Недавно г-н Планк² с помощью очень интересного метода интегрирования уравнений Максвелла в общем виде рассмотрел один процесс, который представляет собой не что иное, как частный случай вышеупомянутого. Однако то, что он полагает, что смог вывести из своих формул необратимость рассмотренного им процесса, представляется мне основывающимся на ошибке, как я постараюсь показать ниже.

§ 2. Определим обращение некоторого процесса точно так же, как это делает г-н Планк в начале § 12 своей статьи. Как и там, за момент времени, соответствующий обращению, выберем момент $t=0$. Смысл всех обозначений, примененных г-ном Планком, оставим без изменений и запишем также величины, которые относятся к первоначальному процессу, без индекса, а величины, соответствующие обращенному процессу, снабдим индексом u . Для электрического момента резонатора тогда будет справедливым уравнение

$$f_u(t) = f(-t). \quad (a)$$

Далее, в среде, окружающей резонатор, в каждой точке пространства компоненты электрической силы X, Y, Z удовлетворяют уравнениям

$$X_u(t) = X(-t), \quad Y_u(t) = Y(-t), \quad Z_u(t) = Z(-t).$$

Наличие координат в выражениях для X, Y, Z явным образом не учитывается, так как координаты в выражениях слева и справа от знака равенства всегда имеют одни и те же значения.

Отсюда, если учесть уравнение (2) г-на Планка [³], получается

$$\frac{\partial^2 F_u(t, r)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 F(-t, r)}{\partial t^2}; \quad \frac{\partial F_u(t, r)}{\partial r} = \frac{\partial F(-t, r)}{\partial r},$$

и, так как в слагаемых этого уравнения r не содержится совершенно, а t содержится только линейно, очевидно, что

$$F_u(t, r) = F(-t, r).$$

* Berl. Ber., 1898, S 182—187. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Berl. Ber., 17 июня и 18 нояб. 1897.

² Berl. Ber., 16 дек. 1897.

Если принять во внимание уравнение (20) г-на Планка и наше уравнение (а), то это соотношение сводится к уравнению

$$\varphi_u\left(t - \frac{r}{c}\right) + f\left(-t + \frac{r}{c}\right) - \varphi_u\left(t + \frac{r}{c}\right) = \varphi\left(-t - \frac{r}{c}\right) + f\left(-t - \frac{r}{c}\right) - \varphi\left(-t - \frac{r}{c}\right)$$

Это уравнение может выполняться для всех значений r и t , только если соотношение

$$\varphi_u(\omega) = -\varphi(-\omega) - f(-\omega) \quad (b)$$

выполняется для произвольного аргумента ω .

§ 3. В конце § 11 г-н Планк определяет процесс, который мы будем называть процессом A , полагая

$$f(t) = -2D \sin(k\pi) \sin\left(\frac{2k\pi t}{\lambda} + \pi k - \vartheta\right), \quad (c)$$

$$\varphi(t) = D \cos\left(\frac{2\pi k t}{\lambda} - \vartheta\right), \quad (d)$$

а в § 12 — другой процесс (процесс B), полагая

$$f_u(t) = 2D \sin(k\pi) \sin\left(\frac{2k\pi t}{\lambda} - \pi k + \vartheta\right), \quad (e)$$

$$\varphi_u(t) = -D \cos\left(\frac{2k\pi t}{\lambda} + \vartheta\right). \quad (f)$$

Значения (c), (d) и (f) не удовлетворяют уравнению (b). Поэтому процесс B не является обращением процесса A . Это, если угодно, можно проверить, вычислив из значений (c), (d), (e) и (f) для f и φ согласно уравнению (20) г-на Планка соответствующие функции F , а из них с помощью уравнения (2) г-на Планка — электрические и магнитные силы, которые действуют при первом и втором процессах в каждый момент времени в каждой точке пространства. Окажется, что электрическая сила для процесса B , действующая в какой-то момент времени, никоим образом не тождественна силе, действующей для процесса A в момент времени — t , и что магнитные силы также не равны, а направлены противоположно.

Следовательно, так как процесс B не является обращением процесса A , то полученное г-ном Планком доказательство невозможности процесса B не является доказательством невозможности обращения процесса A .

§ 4. Функции f_u и φ_u , соответствующие истинному обращению процесса A , получаются, скорее, если f_u снова определить согласно нашим уравнениям (а) и (с) через уравнение (е), а φ_u согласно нашим уравнениям (b), (c) и (d) положить равной

$$-D \cos\left(\frac{2\pi k t}{\lambda} - \vartheta\right) - 2D \sin(\pi k) \sin\left(\frac{2\pi k t}{\lambda} - \pi k + \vartheta\right). \quad (g)$$

Непосредственным вычислением легко убедиться, что при точном обращении процесса A в резонаторе и среде f и φ будут иметь только что заданные значения и что они теперь будут удовлетворять также всем уравнениям условий возможности процесса, найденным г-ном Планком.

В том, что так заданные значения f и φ действительно представляют собой процесс в среде, прямо противоположный процессу A , можно убедиться вычислением F из значений f и φ с помощью уравнения (20) г-на Планка и последующего вычисления электрических и магнитных сил из F с помощью уравнения (2) г-на Планка.

Вместо выполнения этих элементарных, но утомительных вычислений мы лучше докажем сейчас в общем виде, что уравнения г-на Планка никогда не могут прийти в противоречие с полной обратимостью процесса.

§ 5. Пусть f , φ и F будут функциями, которые точно так же, как у г-на Планка, описывают некоторый произвольный «первоначальный» процесс, для которого, следовательно, справедливы уравнения г-на Планка (2), (4) и с (20) по (24). Далее мы определим две новые функции f_u и φ_u , соответствующие уравнениям (a) и (b), потребовав, чтобы для каждого аргумента ω

$$f_u(\omega) = f(\omega), \quad \varphi_u(\omega) = -\varphi(-\omega) - f(-\omega), \quad (h)$$

откуда также после обращения следует

$$f(\omega) = f_u(-\omega), \quad \varphi(\omega) = -\varphi_u(-\omega) - f_u(-\omega). \quad (i)$$

Из f_u и φ_u мы теперь получим значение F_u точно так же, как было получено F из f и φ , так что, следовательно, уравнение, соответствующее уравнению (20) г-на Планка, будет иметь вид

$$rF_u = \varphi_u\left(t - \frac{r}{c}\right) + f_u\left(t - \frac{r}{c}\right) - \varphi_u\left(t + \frac{r}{c}\right), \quad (k)$$

или согласно (h)

$$rF_u = \varphi\left(-t - \frac{r}{c}\right) + f\left(-t - \frac{r}{c}\right) - \varphi\left(-t + \frac{r}{c}\right) \quad (l)$$

для любых значений r и t .

Наконец, мы получим из F_u новый процесс в окружающей резонатор среде точно так же, как «первоначальный» получился из F , т. е. с помощью уравнений (2) г-на Планка. Пусть также и для этого нового процесса электрический момент резонатора в произвольный момент времени t будет

$$f_u(t) = f(-t). \quad (m)$$

Вычислив из значения (l) для F_u согласно уравнениям (2) г-на Планка электрические и магнитные силы в окружающей резонатор среде, увидим непосредственно, что новый процесс оказывается точным обращением того, который мы назвали первоначальным и который был определен с помощью функций f , φ и F . Уравнение (m) таким же образом оказы-

вается соответствующим обращенному процессу в резонаторе, коль скоро он с желаемой степенью точности находится под влиянием процесса в среде.

Однако очевидно также, что функции f_u , φ_u и F_u тоже удовлетворяют всем условиям, установленным г-ном Планком, если это верно для функций f , φ и F , и что поэтому новый процесс в системе тоже возможен, если возможен прежний. Ввиду их простоты я не буду приводить здесь эти расчеты и только замечу, что, если f и φ выражены с помощью наших уравнений (i), то из уравнения (22) г-на Планка, которое здесь играет основную роль, тотчас же вытекают совершенно равнозначные уравнения для f_u и φ_u . Таким образом, точно обращенный процесс в среде и резонаторе в любом случае также совместим со всеми уравнениями г-на Планка.

§ 6. Для обращенного процесса полная электрическая сила в каждой точке пространства в момент времени t имеет то же самое значение, как и для прямого процесса в момент времени $-t$, который мы будем называть соответствующим моментом времени. Однако это несправедливо для величины, которую г-н Планк назвал электрической силой, возбуждающей резонатор, и которую мы, опуская другие индексы, будем обозначать через Z для прямого и через Z_u — для обратного процессов. Тогда согласно уравнению (21) г-на Планка

$$Z = \frac{4}{3c^3} \varphi'''(t),$$

напротив того,

$$Z_u = \frac{4}{3c^3} \varphi_u'''(t) = \frac{4}{3c^3} [\varphi'''(-t) + f'''(-t)]. \quad (n)$$

Это ни в коей мере не противоречит тому, что обратный процесс является непосредственным обращением прямого, поскольку Z никоим образом не представляет собой полной электрической силы, действующей в начале координат, значение которой является неопределенным, а есть лишь некоторая ее доля, устанавливаемая с помощью надлежащего определения. Если же перейти от прямого процесса к обращенному, то для соответствующего момента времени изменится не полная электрическая сила, а лишь ее часть, заданная этим определением.

В самом деле, возбуждающая резонатор электрическая сила Z определяется как такая, которая действовала бы в начале координат, если бы существовали только волна, падающая на резонатор, и та, которая представляет собой ее частичное отражение в начале координат, но не испущенная резонатором волна, т. е. если бы числитель F содержал только первый и третий, но не второй член планковского выражения (20). При обращении процесса, однако, волна, испущенная резонатором, превращается в волну, падающую на него. Поэтому согласно определению Z теперь в расчет Z включается как эта волна, так и ее отражение в начале координат. В качестве волны, испущенной резонатором, теперь фигурирует ее отражение, направленное прямо противоположно, которое, благодаря своему вхождению в F , снова выносит это отра-

жение из F . Так как волна, обозначенная через f , при прямом процессе испускается только резонатором, то она не действует возбуждающе, и f не входит в Z . Однако при обратном процессе волна, обозначенная через f , падает на резонатор и, следовательно, играет роль возбуждающей волны, что объясняет вхождение f в выражение для Z_u (ср. наше уравнение (п)). Поэтому в случае, рассмотренном г-ном Планком в § 12, обратная волна φ_u также имеет не значение, приведенное там же, а значение (g) , которое, как уже было указано, удовлетворяет всем условиям для возможного процесса. Ошибка г-на Планка, таким образом, заключается в том, что он вместо нашего уравнения (b) положил

$$\varphi_u(t) = -\varphi(-t).$$

§ 7. Для пояснения того, что при обращении процесса сила, возбуждающая резонатор, не требует обращения, в противоположность тому, что предполагает г-н Планк, служит следующий пример. Хотя производная функции φ в нем является в одном месте разрывной, это здесь не затрагивает существа дела. Пусть резонатор начинает колебаться, но вся окружающая его среда (мыслимая неограниченной) находится в состоянии покоя без электрической и магнитной поляризации. Тогда из резонатора исходят электрические волны, и вскоре он приблизится к состоянию покоя, причем на него ни в один момент не действует возбуждающая электрическая сила. Пусть теперь процесс будет обратен. Волны теперь подходят к резонатору и возбуждают в нем колебания. Таким образом, в то время как при прямом процессе возбуждающие электрические силы отсутствуют, при обратном процессе они присутствуют.

III. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ

О РАЗВИТИИ МЕТОДОВ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В НОВЕЙШЕЕ ВРЕМЯ*

Высокочитимое собрание!

В прошлые столетия наука продвигалась усилиями отдельных избраннейших умов; это продвижение было непрерывным, хотя и медленным, подобно тому, как старый город находится в процессе непрерывного роста за счет новостроек, осуществляемых деятельными и предприимчивыми гражданами. В противоположность этому нынешний век пара и телеграфа наложил присущий ему отпечаток нервной и сверхторопливой деятельности также и на прогресс науки. В частности, развитие естествознания в новейшее время напоминает скорее один из новейших американских городов, который за несколько десятилетий превращается из деревни в промышленный центр с миллионным населением.

Лейбница, пожалуй, справедливо называли последним ученым, который еще был способен охватить все знание своего времени в одной человеческой голове. Правда, и в новейшее время не было недостатка в людях, которые вызвали удивление своими огромными познаниями. В качестве примера я назову одного лишь Гельмгольца, который с одинаковым мастерством владел четырьмя областями научного знания: философией, математикой, физикой и физиологией. И все же это были лишь отдельные, более или менее родственные ветви общего древа человеческой науки, само же оно простирается намного дальше.

Следствием столь необычайного и быстро увеличивающегося объема наших позитивных познаний явилось разделение труда ученых, доходящее до мельчайших деталей и уже почти напоминающее разделение труда рабочих в современном промышленном предприятии, где один человек занят только отмериванием, другой отрезанием, а третий припайкой угольных нитей и т. д. Разумеется, подобное разделение труда колоссально стимулирует прогресс науки, более того — является для него просто необходимым, однако столь же бесспорно, что оно включает в себе и большую опасность. При этом теряется тот общий взгляд на целое, который необходим для любой интеллектуальной деятельности, направленной на открытие существенно нового, хотя бы только сущест-

* Доклад, прочитанный на Собрании естествоиспытателей в Мюнхене 22 сентября 1899 г. *Boltzmann L. Populäre Schriften* Leipzig. J. A. Barth. 1905. S. 198—277. Пер. И. Д. Рожанского

венно новых связей между старыми мыслями. Чтобы по возможности противостоять этому злу, представляется полезным, если время от времени кто-либо из занимающихся этой научной детализированной работой будет выступать перед обширной, достаточно подготовленной аудиторией с обзором развития той отрасли науки, которой он занимается.

Это связано с немалыми трудностями. Почти безграничный ряд умозаключений и опытов, целью которых является получение какого-то результата, сможет быть обозримым и понятным лишь для того, кто сам поставил задачей своей жизни прохождение через эти цепи представлений. К этому добавляется то обстоятельство, что в целях сокращения способа выражения и для облегчения обзора оказалось всюду полезным вводить большое число новых обозначений и ученых терминов. С одной стороны, докладчик не должен испытывать терпение слушателей, разъясняя им все эти новые понятия еще до того, как он приступил к предмету своего обзора; с другой стороны, без этого разъяснения его доклад покажется невразумительным и трудно доступным для понимания. Кроме того, популярность изложения никогда не должна рассматриваться в качестве основной цели такого доклада. Это привело бы к опoшлению строгости умозаключений и к отказу от той точности, которая стала отличительной особенностью естествознания и предметом ее немалой гордости. Поэтому, если в качестве темы моего сегодняшнего доклада я выбрал популярное изложение развития теоретической физики в новейшее время, я сделал это с полным сознанием того, что моя цель не может быть достигнута в том совершенном виде, в каком она представлялась моему умственному взору, и что я смогу очертить лишь грубые контуры наиболее важного, причем в целях полноты изложения я буду вынужден то здесь, то там начинать с вещей, которые вам хорошо известны.

Основной причиной быстрого прогресса естествознания в течение последнего времени является, несомненно, открытие и усовершенствование исключительно эффективного научно-исследовательского метода. В области эксперимента этот метод зачастую работает прямо-таки автоматически, и исследователю в каком-то смысле остается лишь накладывать новый материал подобно тому, как ткач накладывает все новую пряжу на свой ткацкий станок. Так, физику требуется исследовать вязкости, электрическое сопротивление и т. д. все новых веществ, затем повторять эти исследования при температуре жидкого водорода, в печах Муассана [1], аналогичное положение существует и во многих задачах химии. Разумеется, для проведения этой работы все еще требуется немалая проницательность, позволяющая в каждом случае находить такие условия эксперимента, которые оказываются наиболее благоприятными для решения поставленной задачи.

С методами теоретической физики дело обстоит не так просто; однако и здесь можно говорить о работе, которая в известном смысле продолжается автоматически.

Это высокое значение правильного метода служит объяснением того факта, что ученые стали размышлять не только над вещами, но так-

же и над способами нашего размышления. Отсюда возникла так называемая теория познания, которая, несмотря на присутствие в ней некоторого привкуса старой и теперь уже запретной метафизики, имеет для науки величайшее значение.

Дальнейшее развитие научного метода является, так сказать, несомненным скелетом прогресса всей науки, по этой причине я буду в ходе дальнейшего изложения выдвигать на первый план именно развитие методов, а достигнутые научные результаты будут приводиться в известном смысле лишь для пояснения этого развития. Ведь эти результаты по самой своей природе оказываются более понятными и лучше известными, в то время как методические взаимосвязи являются именно тем, что в наибольшей степени требует пояснения.

Историческое изложение обладает особой заманчивостью в том случае, когда оно сочетается с прогнозами на будущее — то будущее, которое нам не дано увидеть в силу краткости человеческого существования. Я должен заранее признаться, что в этом отношении я не смогу предложить ничего положительного, я не отважусь приподнять завесу, скрывающую от нас будущее; напротив, я изложу причины, кажущиеся мне достаточно основательными, которые побуждают предостеречь от всяких слишком поспешных выводов в отношении дальнейшего развития науки.

При более близком рассмотрении процесса развития теории в первую очередь бросается в глаза то, что этот процесс отнюдь не протекает столь непрерывно, как этого можно было бы ожидать, а что, напротив, он изобилует разрывами, идя путем, который, по крайней мере по видимости, не представляется наиболее простым и логичным. Зачастую бывало, что некоторые методы совсем еще недавно давали прекрасные результаты, и это позволяло предполагать, что развитие науки и в дальнейшем будет состоять не в чем ином, как лишь в их последовательном применении. Однако, вопреки подобным предположениям, эти методы вдруг оказываются исчерпанными, и тогда приходится искать совсем новые методы, принципиально отличные от прежних. В этих случаях обычно разгорается борьба между сторонниками прежних и новых методов. Точка зрения первых характеризуется их противниками как устаревшая и преодоленная ходом развития науки, в то время как они сами обзывают новаторов искажителями подлинной, классической науки.

Вообще говоря, это процесс, отнюдь не ограниченный рамками теоретической физики, а присущий истории развития всех отраслей человеческой духовной деятельности. Так, во времена Лессинга, Шиллера и Гете многие, вероятно, думали, что созданные этими мастерами образцы поэтического творчества останутся идеалом на все будущие времена и тем самым обеспечат непрерывное развитие драматической литературы; между тем, сегодня осуществляется поиск совершенно новых форм драматической поэзии, причем наиболее подходящие, по-видимому, еще не скоро будут найдены.

Совершенно аналогично в живописи представителям старой школы противостоят импрессионисты, сецессионисты, пленэристы, а на смену классической тональной музыке идет музыка будущего. А не устарела ли эта последняя уже сейчас? По этой причине не следует удивляться, что теоретическая физика не представляет исключения из этого общего закона развития.

Основываясь на подготовительной работе, сделанной многими гениальными натурфилософами прошлого, Галилей и Ньютон создали научную систему, которая может считаться собственным началом теоретической физики. К этой системе Ньютон с величайшим успехом присовокупил теорию движения небесных тел. При этом он рассматривал каждое такое тело в качестве математической точки, что в первом приближении действительно оказывается верным, в особенности, как показывает наблюдение, применительно к неподвижным звездам. Между двумя такими точками действует сила притяжения, по направлению совпадающая с соединяющей их прямой, а по величине обратно пропорциональная квадрату расстояния между ними. Полагая, что между двумя произвольными частицами любого тела действует сила, подчиняющаяся такому же закону, и применяя к ним законы движения, выведенные им из наблюдений над земными телами, Ньютон сумел вывести движения всех небесных тел и объяснить силу тяжести, приливы и отливы и все относящиеся к этой области явления.

Ввиду этих замечательных достижений последователи Ньютона стремились объяснить с помощью ньютоновского метода также и все прочие явления природы, лишь в отдельных случаях допуская некоторые модификации и дополнения. Используя старую, восходящую еще к Демокриту гипотезу, они рассматривали тела как агрегаты очень большого числа материальных точек, атомов. Между двумя такими атомами должна была, помимо ньютоновского притяжения, действовать еще одна сила, которая на определенных расстояниях считалась отталкивающей, на других же — притягивающей, в зависимости от того, как это представлялось наиболее удобным для объяснения явлений.

Путем вычислений был получен так называемый принцип сохранения живой силы. Каждый раз, когда выполняется какая-то определенная работа, т. е. когда точка приложения некоторой силы проходит определенный отрезок в направлении действия этой силы, должно возникнуть некоторое движение, количество которого измеряется с помощью математического выражения, носящего наименование живой силы. Это количество движения обнаруживается полностью лишь в тех случаях, когда сила одинаковым образом действует на все частицы данного тела, что имеет место, например, в случае свободного падения; этого, однако, не будет, когда сила действует лишь на некоторые частицы тела, как, например, при трении или при толчке. Во всех процессах последнего рода вместо этого возникает теплота. По этой причине была выдвинута гипотеза, что теплота, которую раньше считали веществом, есть не что

инное, как беспорядочное движение мельчайших частичек тела друг к другу; это движение недоступно нашему зрению, но так как невидимы сами движущиеся частицы, однако оно передается частям наших нервов, в результате чего и возникает ощущение тепла.

Теория, что возникшая теплота всегда должна быть строго пропорциональна утерянной живой силе, получила наименование принципа эквивалентности живой силы и теплоты. Ее следствия были подтверждены опытом. Далее предположили, что в твердых телах каждая частица колеблется около некоторого определенного положения покоя, причем конфигурация этих положений покоя определяет форму твердого тела. В текучих жидкостях молекулярное движение оказывается настолько оживленным, что частицы проскальзывают друг мимо друга, и испарение возникает в результате полного отделения частиц от поверхности, так что в газах и парах частицы большей частью улетают прямолинейно, подобно пулям, вылетающим из ружья. Таким образом было непринужденно объяснено существование трех агрегатных состояний тел, равно как и многие другие факты физики и химии. Разумеется, из многих свойств газов следует, что их молекулы не могут рассматриваться в качестве материальных точек. Поэтому предположили, что эти молекулы суть комплексы таких точек, к тому же, возможно, окруженные эфирными оболочками.

Дело в том, что наряду с весовыми атомами, из которых составлены тела, было допущено существование особого вещества, состоящего из значительно более мелких атомов, а именно, светового эфира. Почти все световые явления, которые ранее Ньютон относил на счет эманации особых световых частиц, удалось объяснить правильными поперечными колебаниями эфира. Правда, при этом сохранялись некоторые трудности, например было непонятно полное отсутствие в световом эфире продольных волн, которые во всех весовых телах не только имеют место, но и играют в них основную роль.

Наши знания в области электрических и магнитных явлений были необычайно расширены работами Гальвани, Вольты, Эрстедта, Ампера и многих других и приведены к некоторому завершению Фарадеем. Последний, пользуясь относительно малыми средствами, открыл массу новых фактов, и долгое время казалось, что будущим поколениям придется ограничиться лишь объяснением и практическим применением всех этих открытий.

Первопричиной электромагнитных явлений долгое время считались особые электрические и магнитные жидкости. Амперу удалось интерпретировать магнетизм как проявление молекулярных электрических токов, после чего допущение магнитных жидкостей стало ненужным. Вильгельм Вебер [2] завершил теорию электрических флюидов, которую он дополнил таким образом, что с ее помощью оказалось возможным объяснить все до этого известные электромагнитные явления. Для этого он предположил, что электрические флюиды состоят из мельчайших частичек — совершенно так же, как весовые тела и световой эфир, причем между частицами электричества действуют силы, совершенно

аналогичные силам, имеющимся и в прочих веществах,— с той только разницей, что силы между двумя электрическими частицами зависят не только от расстояния между ними, но также от их относительной скорости и ускорения.

Таким образом, если в прежние времена наряду с осязаемыми веществами принималось существование тепловой субстанции, световой субстанции, двух электрических и двух магнитных флюидов и т. д., то теперь оказались возможным ограничиться весомыми веществами, световым эфиром и электрическими жидкостями. Каждое из этих веществ считалось состоящим из атомов, и задача физики в будущем сводилась, как казалось, к тому, чтобы установить закон сил, действующих на расстоянии между атомами каждого рода, а после этого проинтегрировать при определенных заданных условиях уравнения, получающиеся из этих взаимодействий.

Именно такова была ступень развития, достигнутая теоретической физикой к тому моменту, когда я начал ее изучать. Насколько все изменилось с тех пор! В самом деле, когда я пытаюсь проследить все эти изменения и перевороты, то с точки зрения всего пережитого в области науки я начинаю сам себе казаться глубоким старцем. Более того, я мог бы сказать, что я остался последним среди тех, которые еще всей душой принимали старое; во всяком случае, я — последний, кто еще по возможности борется за это старое. Свою жизненную задачу я усматриваю в следующем: путем возможно более ясной, логически упорядоченной разработки результатов старой классической теории способствовать, поскольку это в моих силах, тому, чтобы в будущем не пришлось открывать заново многое хорошее и все еще пригодное, что, по моему убеждению, содержится в этой теории, как это неоднократно случалось в истории науки.

Поэтому разрешите мне представить себя вам как реакционера, как отсталого, который в противоположность новаторам мечтает о старом, классическом; однако я надеюсь, что я не настолько ограничен и слеп, чтобы не видеть достоинств нового, которому я постараюсь отдать должное в последующих частях моего доклада, ибо я хорошо знаю, что, как и всякий другой, я вижу вещи окрашенными моим субъективным зрением.

Первая атака на описанную выше научную систему последовала против ее наиболее слабого пункта — против электродинамики Вебера. В известном смысле эта электродинамика является высшим достижением мыслительной деятельности этого гениального исследователя, которому принадлежат бессмертные заслуги в развитии учения об электричестве, выражающиеся в установлении электродинамических единиц и во многих других сформулированных им идеях и полученных экспериментальных результатах. Однако, несмотря на все остроумие и матема-

тическую тонкость, она несет на себе печать искусственности, по причине которой лишь немногие ее приверженцы были до конца убеждены в ее безусловной правильности. Именно против нее и выступил Максвелл, подчеркивавший в то же время бесспорные заслуги Вебера.

Работы Максвелла имеют для нас двойное значение: 1) теоретико-познавательное и 2) специально физическое. Что касается первого из этих аспектов, то Максвелл предостерегал против признания естественнонаучного мировоззрения истинным только лишь потому, что целый ряд следствий из него нашел подтверждение на опыте. На ряде примеров он показывает, сколь часто случается, что какая-либо группа явлений может быть объяснена двумя совершенно различными способами. Оба способа объяснения оказываются равноценными для всей группы явлений. Только когда привлекаются новые, до тех пор неизвестные явления, обнаруживаются преимущества одного из этих способов, который, возможно, должен будет уступить место третьему после открытия каких-либо дальнейших фактов.

По-видимому, не столько творцы, сколько в особенности позднейшие представители старой классической физики претендовали на познание с ее помощью истинной природы вещей. Наоборот, Максвелл рассматривал свою теорию всего только как модель природы, или, по его выражению, как механическую аналогию, которая в данный момент позволяет наиболее полно привести к единству всю совокупность явлений. Мы увидим, что эта позиция Максвелла оказала громадное влияние на дальнейшее развитие теории. Своими практическими успехами Максвелл способствовал быстрой победе этих теоретических идей.

Мы видели, что все известные в то время электромагнитные явления объяснялись теорией Вебера, согласно которой электричество считалось состоящим из частиц, взаимодействующих друг с другом на любом расстоянии без какого-либо посредника. Под влиянием идей Фарадея Максвелл развил теорию, исходившую из противоположной точки зрения. По этой теории каждое электрическое или магнитное тело действует только на прилегающие к нему частицы среды, заполняющей все пространство; в свою очередь эти последние действуют на прилегающие к ним частицы среды и т. д., пока действие не распространится до ближайшего тела.

Все известные до этого явления одинаково хорошо объяснялись обоими теориями, однако теория Максвелла шла по сравнению со старой дальше. Согласно теории Максвелла, как только удастся осуществить достаточно быстрые движения электрических зарядов, эти движения вызывают в среде волновой процесс, распространяющийся в точности по законам распространения света. Поэтому Максвелл предположил, что в частицах светящихся тел непрерывно происходят движения электрических зарядов и что возбужденные этими движениями колебания среды и являются тем, что мы называем светом. Среда, передающая электромагнитные действия, оказывается, таким образом, тождественной с постулированным ранее световым эфиром, и мы поэтому можем назвать ее этим именем, хотя, для того чтобы быть пригодной

для передачи электромагнетизма, она должна во многом обладать иными свойствами.

Почему же в прежних опытах с электричеством подобные колебания не были замечены? Это можно наглядно представить себе следующим образом. Приложим ладонь руки к находящемуся в покое маятнику и начнем, медленно поднимая маятник, двигать его в какую-либо сторону до горизонтального положения, а затем так же медленно вернем его назад и ту же руку в противоположную сторону. Маятник проделал, следуя за рукой, половину своего колебания, однако он не будет продолжать качаться, потому что сообщенная ему скорость была слишком мала. Другой пример. Теория принимает, что, дергая струну, мы выводим из состояния покоя одну точку струны, а затем внезапно предоставляем струну самой себе. Будучи студентом, я этому не верил, полагая, что дергающий должен сообщить струне еще особый толчок потому что, когда я впервые отогнул струну пальцем, а затем быстро убрал палец, освободив то направление, в котором струна должна была колебаться, она осталась немой. При этом я упустил из виду, что я двигал палец слишком медленно по сравнению со скоростью колебания струны, и поэтому последняя останавливалась сама собой.

Аналогичным образом во всех прежних опытах электрические состояния менялись слишком медленно по сравнению с невероятно большой скоростью распространения электрических колебаний. И вот Герц после многих мучительных предварительных опытов, основные идеи которых он описывает с подкупающей непосредственностью, нашел определенные условия, при которых электрические состояния начинают периодически изменяться с такой скоростью, что при этом возникают наблюдаемые волны. Как и все гениальное, эти условия оказываются крайне простыми. Я, разумеется, не могу здесь входить в детали даже этих простых экспериментов. Как и предсказал Максвелл, волны, полученные Герцем с помощью электрических разрядов, качественно ничем не отличались от световых волн. Но насколько велики были количественные различия!

Известно, что как высота тона в звуке, так и цвет в свете определяются частотой колебаний. В видимом свете частоты колебаний имеют следующие крайние значения: около 400 миллиардов колебаний в секунду для красного конца спектра и 800 миллиардов в секунду для фиолетового конца. Уже давно были открыты эфирные волны совершенно такого же рода, частоты колебаний которых примерно в 20 раз меньше частоты крайних красных лучей либо же в 3 раза больше частоты крайних фиолетовых лучей. Эти колебания не воспринимаются нашим глазом, однако первые, так называемые инфракрасные лучи, проявляют себя в результате своего теплового действия, а последние, ультрафиолетовые, в результате своей способности стимулировать химические реакции и вызывать фосфоресценцию. В волнах, полученных Герцем с помощью электрического разряда, частоты не превышали 1000 миллионов колебаний в секунду, а последователи Герца дошли до частот, примерно в сто раз меньших этого значения.

Само собой разумеется, что такие медленные колебания не могли быть восприняты глазом. Герц доказывал их существование с помощью микроскопически малой искорки, которую они вызывают даже на больших расстояниях в специальном образом приготовленных проводниках. Таким образом, эти последние могут быть названы глазами для герцевских колебаний. С помощью этих средств Герц подтвердил теорию Максвелла до мельчайших деталей, и хотя делались попытки получить электрические колебания также и из теории, основанной на дальном действии, все же скоро никто уже не сомневался в превосходстве теории Максвелла. И подобно тому как маятник, проходя свое положение покоя, отклоняется в противоположную сторону, так и экстремисты начали в конце концов говорить об ошибочности всех представлений старой классической теории физики. Но об этом позднее! Предварительно мы еще немного задержимся на этих блестящих открытиях.

Об обнаруженных еще до Герца различных эфирных волнах было известно, что одни из них лучше проходят через одни тела, а другие — через другие. Так, водный раствор квасцов пропускает через себя все видимые лучи, но лишь очень небольшую долю инфракрасных; наоборот, эти последние легко проходят через раствор йода в серном углероде, остающийся непроницаемым для видимого света. Волны Герца проникают почти через все тела, за исключением металлов и электролитов. Поэтому, когда Маркони в одном месте возбуждал короткие волны Герца, а в другом, находившемся от первого на расстоянии многих километров, преобразовывал эти волны в символы азбуки Морзе с помощью соответствующим образом видоизмененной аппаратуры, которую мы называли выше глазом для волн Герца, то он фактически сконструировал нечто подобное обычному оптическому телеграфу, только вместо волн с частотой колебаний около 500 миллиардов в секунду этот новый телеграф принимал волны, частота колебаний которых составляла примерно одну десятую миллиарда колебаний в секунду. Этот телеграф обладал тем преимуществом, что принимаемые им волны проходили через туман и даже через камень почти без ослабления. Наоборот, сквозь гору из самородного металла или туман, состоящий из капелек ртути, эти волны не смогли бы пройти совершенно так же, как видимый свет не проходит сквозь обычные горы и туман.

Многообразие известных нам родов лучей увеличилось за счет широко и по праву прославленного открытия рентгеновских лучей. Эти лучи проходят сквозь все тела, в том числе и сквозь металлы; однако при прохождении через последние, а также через тела, содержащие металл, эти лучи подвергаются значительному ослаблению. У всех перечисленных выше лучей были засвидетельствованы такие явления, как поляризация, интерференция, дифракция, однако у рентгеновских лучей ни одно из этих явлений обнаружить пока не удалось. Если эти лучи вообще не способны к какой бы то ни было поляризации, то они, если они вообще являются волнами, должны состоять из продольных колебаний; следует, однако, оставить открытой возможность и того, что они не способны также и к интерференции и, следовательно, вообще не

являются волнами; по этой причине принято ради осторожности говорить о рентгеновских лучах, но не о рентгеновских волнах. Если когда-либо будет открыто тело, поляризующее эти лучи, то это будет говорить за то, что они качественно подобны свету; при этом, однако, им нужно будет приписать период колебаний, во много раз меньший, чем у самых коротких ультрафиолетовых лучей, а может быть, как думают некоторые физики, они окажутся состоящими из быстро следующих друг за другом ударных волн.

При наличии столь богатого многообразия различных лучей у нас могло бы возникнуть желание предъявить к Создателю претензии за то, что он сделал наш глаз восприимчивым лишь для такого крохотного интервала длин волн. Но, как и всегда, эти претензии были бы несправедливы, ибо здесь, как и во всех других случаях, человеку непосредственно открыта лишь небольшая область великого царства природы, но зато он оказался наделенным рассудком, с помощью которого он может собственными усилиями прийти к познанию всех прочих областей.

Если бы рентгеновские лучи были бы действительно продольными волнами эфира, к чему, кстати, первоначально склонялся и сам Рентген (причем до сегодняшнего дня не обнаружено ни одного факта, который опровергал бы эту гипотезу), тогда мы имели бы перед собой своеобразный и отнюдь не единственный в науке случай. Классическая теоретическая физика имела вполне законченные представления о свойствах светового эфира. Для того чтобы неопровержимо подтвердить правильность этих представлений, не хватало, как думали, одного, а именно: продольных эфирных волн; этих последних, однако, никаким образом не удавалось обнаружить. И вот именно теперь, когда было доказано, что световой эфир должен иметь существенно иную структуру, поскольку он оказался посредником при передаче электрических и магнитных действий, и, следовательно, когда пришлось отказаться от прежних представлений о световом эфире, — как раз теперь, так сказать, задним числом, мы совсем близко подошли к столь желанному открытию продольных волн в эфире.

Нечто подобное произошло и с веберовской теорией электродинамики. Как мы видели, она основывается на предположении, что действие электрических масс зависит от их относительного движения; и вот как раз в то время, когда окончательно была доказана недостаточность теории Вебера, работавший в лаборатории Гельмгольца Роуланд [³] обнаружил непосредственно на опыте, что движущиеся электрические заряды действуют друг на друга иначе, чем покоящиеся. В прежнее время физики, вероятно, были бы склонны рассматривать эти опыты как прямое подтверждение правильности теории Вебера. Но сегодня мы знаем, что это отнюдь не *experimentum crucis*, поскольку то же самое должно получаться также и из теории Максвелла.

Далее, из одной модификации теории Вебера следовало, что не только проводники, по которым течет ток, но также и сами токи внутри этих проводников должны претерпевать отклонения под действием магнит-

ного поля. Также и это явление, бывшее ранее объектом долгих и успешных поисков, было обнаружено американским физиком Холлом в то самое время, когда приверженцы теории Вебера уже не способны были торжествовать победу по причине большого числа предшествующих значительно более тяжелых поражений.

Эти явления показывают, какую осторожность надо проявлять в тех случаях, когда в подтверждении какого-либо одного следствия усматривают доказательство безусловной правильности теории в целом. Согласно воззрениям Максвелла часто бывает, что модели, во многих случаях согласующиеся с природой, автоматически согласуются также и в ряде других случаев, откуда, однако, не следует, что согласие распространяется на все возможные случаи. С другой стороны, эти явления показывают, что и ложная теория может быть полезной, если она содержит в себе стимулы к новым опытам.

Приведенные открытия Герца, Рентгена, Роуланда, Холла убедительно показали, что Фарадей оставил своим последователям достаточное поле для новых находок. Сюда примыкают также и некоторые другие открытия новейшего времени, из которых мы здесь упомянем лишь обнаруженный Зееманом эффект влияния магнетизма на испускание и соответственно на поглощение света. Все эти явления, многие из которых пытался обнаружить сам Фарадей, не могли быть ранее открыты по причине недостаточности тогдашних экспериментальных средств. И если подчас гений осуществляет величайшие открытия с помощью самых скудных средств, то здесь мы видим обратную картину — что многие достижения человеческого духа стали возможны лишь на основе нынешнего колоссального усовершенствования измерительной аппаратуры и экспериментальной техники.

Большая часть описанных совершенно новых явлений известны до настоящего времени лишь в общих чертах. Исследование деталей этих явлений, их взаимосвязи друг с другом и со всеми прочими известными явлениями, с тем, чтобы, образно выражаясь, уложить их в ткацкий станок физико-механической картины мира, откроет для будущего неизмеримо большее поле для творческой деятельности. Богатые, достигнутые уже в самом начале практические успехи (рентгенография, телеграфия без проводов, радиотерапия) дают возможность предвидеть практическое использование детальных исследований, плодотворность которых определяется именно их практическими приложениями. Что касается теории, то раньше она пребывала в покое, считая почти все уже познанным; теперь этот покой нарушен; и до сих пор еще не удалось объединить новые явления в законченную научную систему, какой была старая; наоборот, сейчас все находится в состоянии неопределенности и брожения.

Это замешательство было усилено взаимодействием многих других обстоятельств с теми, которые уже были названы. Прежде всего следует упомянуть философские сомнения по поводу основ механики, которые в наиболее отчетливой форме были высказаны Кирхгофом. В старую механику был неосмотрительно введен дуализм силы и вещества. Сила

рассматривалась наряду с материей в качестве особого агента, служащего причиной всякого движения; время от времени даже возникали споры — существует ли сила так же, как и материя, или она является свойством последней, или же, наоборот, материю следует рассматривать как продукт силы

Кирхгоф был далек от желания дать на эти вопросы ответы; во всяком случае, он считал всякую постановку вопросов такого рода нецелесообразной и ничем не дающей. Чтобы воздержаться от каких-либо суждений по поводу ценности подобных метафизических размышлений, он заявлял, что намерен полностью избежать всех этих неясных понятий и видит задачу механики в наиболее простом и однозначном описании движения тел, не заботясь о его метафизических основаниях. Поэтому в его механике речь идет только о материальных точках и математических выражениях, с помощью которых формулируются законы движения этих точек; понятие же силы у него полностью отсутствует. Если Наполеон в свое время воскликнул, находясь в Вене в склепе капуцинов: «Все — тщета, за исключением силы», то Кирхгоф просто вычеркнул силу из природы, устыдив тем самым того немецкого профессора, о котором Карл Моор рассказывает, что, несмотря на свою слабость, он осмелился с кафедры рассуждать о сущности силы, не решаясь, однако, ее уничтожить.

Сам Кирхгоф впоследствии снова вернулся к употреблению термина «сила», под которым он понимал не метафизическое понятие, но лишь сокращенное обозначение для некоторых алгебраических выражений, которые все время встречаются при описании движения. Впоследствии этому термину снова стали чаще придавать более высокое значение, особенно ввиду аналогии со столь привычным для человека мускульным напряжением, однако прежние неясные понятия и постановки вопросов, по-видимому, уже никогда больше не вернуться в естествознание.

Кирхгоф не предпринимал никаких попыток изменить содержательную сторону классической механики; его реформация была чисто формальной. Гораздо дальше пошел Герц, и в то время, как почти все позднейшие авторы подражали способу изложения Кирхгофа, правда, заимствуя у него не столько общий дух, сколько те или иные выражения, я очень часто слышал похвалы в адрес механики Герца, хотя не видел никого, кто пошел бы дальше по пути, указанному Герцем.

Насколько я знаю, никто еще не обратил внимания на то обстоятельство, что в механике Кирхгофа содержится одна мысль, которая, если вывести из нее все следствия, прямо приведет к идеям Герца. А именно, Кирхгоф определяет важнейшее понятие механики — понятие массы — только для того случая, когда между материальными точками существуют произвольные определяемые уравнения условия. В этом случае ясно видна необходимость введения коэффициента, который Кирхгоф называет массой. В других случаях, когда материальные точки движутся без определяемых уравнений условий, как это соот-

ветствовало действиям силы в старой механике, например в теории упругости, в аэромеханике и т. д., кирхгофовское понятие массы повышает в воздухе, и проистекающие отсюда неясности могут быть полностью устранены лишь при полном исключении этих последних случаев.

Это как раз и сделал Герц. Важнейшими силами старой механики были силы прямого дальнего действия между двумя материальными точками. Кирхгоф изгнал из механики вопрос о метафизических причинах этого дальнего действия; однако он допустил движения, которые происходят в точности по тем же законам, как если бы эти силы дальнего действия на самом деле существовали. В настоящее время, как мы видели выше, господствует убеждение, что электрические и магнитные действия передаются посредством некоторой среды. Остается только гравитация, о которой еще открывший ее Ньютон полагал, что ее, по-видимому, следует приписать действию какой-то среды, и молекулярные силы. Эти последние можно приближенно заменить в твердых телах условием неизменности формы, в капельно-жидких — условием неизменности объема. Правда, пока еще не удалось заменить упругость, силы расширения сжимаемых жидкостей, кристаллизационные и химические силы условиями аналогичной формы. Однако, исходя, очевидно, из предпосылок, что такая замена будет осуществлена в будущем, Герц в противоположность Кирхгофу отвергает любое движение, происходящее так, как этого требуют старые силы дальнего действия, и допускает лишь такие движения, для которых существуют подобные условия, форме которых он дает более точное математическое определение. Единственное, что помимо этих условий используется им для построения всей механики, — это закон движения, представляющий собой специальный случай принципа наименьшего принуждения Гаусса.

Таким образом, если Кирхгоф наложил запрет только на вопрос о причине движений, приписывавшихся действию сил дальнего действия, то Герц искореняет сами эти движения и стремится объяснить силы посредством определяемых уравнениями условий, в то время как раньше сами условия движения выводились из сил. Поэтому Герц осмеливается в более прямом смысле, чем Кирхгоф, преодолеть понятие силы. Он создал поразительно простую систему механики, исходящую из очень немногих принципов, которые в известном смысле логически напрашиваются. К сожалению, именно в это время его уста закрылись навски, не ответив на тысячи вопросов, которые, бесспорно, вертелись не только на моем языке.

После всего сказанного нетрудно понять, что определенные явления, как, например, свободное движение жестких систем, легко получаются из теории Герца. При объяснении прочих явлений Герц вынужден допустить наличие скрытых, находящихся в движении масс, воздействием которых на движение видимых масс объясняются законы движения этих последних. В этом отношении эти скрытые массы подобны скрытой среде, которая порождает электромагнитные и гравитационные действия. Но каким образом следует представлять себе эти совершен-

но нам неизвестные массы в каждом частном случае? Мы не имеем права приписывать им структуру сред, ранее фигурировавших в физике, в том числе максвелловского светового эфира, поскольку во всех этих средах предполагалось действие таких сил, которые Герц как раз исключает.

Я не смог даже в очень простой механической задаче найти какие-либо скрытые массы, которые привели бы меня к цели; эту задачу я предложил вниманию Общества естествоиспытателей. Действительно, если даже в простейших случаях удастся, и то не всегда, найти лишь исключительно сложные системы скрытых масс, с помощью которых оказывается возможным решить задачу в смысле теории Герца, то ценность последней остается пока что чисто академической.

По этой причине механика Герца представляется мне скорее программой, рассчитанной на далекое будущее. Если когда-либо удастся просто и непринужденно объяснить все происходящее в природе процессы с помощью скрытых движений в смысле Герца, тогда старую механику можно будет считать преодоленной механикой Герца. Но до этого старая механика остается единственной теорией, позволяющей действительно ясным образом представить все явления, не привлекая вещей, которые не только остаются скрытыми, но по поводу которых мы даже не догадываемся, как их следует мыслить.

В своей книге по механике Герц довел до известной степени завершения не только физико-математические идеи Кирхгофа, но также теоретико-познавательную концепцию Максвелла. Максвелл назвал гипотезу Вебера реальной физической теорией, понимая под этим, что ее автор притязает на объективную истину, в то время как свои собственные соображения он называл лишь моделями явлений. Присоединяясь к этим высказываниям, Герц стремится внедрить в сознание физиков то, что давно уже высказывалось философами, а именно, что никакая теория не представляет собой чего-то объективного, полностью совпадающего с природой, но что, скорее, каждую из них следует рассматривать как мысленную модель явлений, относящуюся к последним, как знак относится к обозначаемому.

Отсюда следует, что наша задача состоит в нахождении не абсолютно правильной теории, но всего лишь наиболее простой теории, дающей наилучшее отображение явлений. В принципе мыслима возможность появления двух совершенно различных теорий, причем обе одинаково просты и одинаково хорошо согласуются с явлениями; хотя эти теории полностью различны, обе они оказываются одинаково правильными. Утверждение, будто только одна теория является единственно правильной, выражает лишь наше субъективное убеждение, что не может быть другой теории, которая была бы столь же проста и давала бы столь же хорошо согласующуюся картину.

При этом сами собой отпадают многие вопросы, казавшиеся раньше неразрешимыми. В прежние время спрашивали: каким образом материальная точка, являющаяся лишь чисто умозрительным объектом, может быть источником силы? Каким образом из точек может возникнуть

протяженное тело? И т. д. Теперь мы знаем, что как материальные точки, так и силы суть не что иное, как чисто умозрительные образы. Первые не могут быть тождественны протяженному телу, но они отображают его с любой степенью приближения. Вопрос о том, состоит ли материя из атомов или представляет собою континуум, сводится к значительно более ясному вопросу: что может быть лучшей моделью явлений — представление о необычайно большом числе единичных существностей или идея континуума.

Последние абзацы моего доклада были посвящены главным образом механике. Теперь мы перейдем к попытке преобразования всей физики, предпринятой в связи с быстрым ростом значения принципа энергии. Выше этот принцип уже был один раз мимоходом упомянут в качестве одного из подтвержденных на опыте следствий механистического понимания природы. Согласно последнему энергия есть некоторое математическое выражение, определенным образом составленное из ранее введенных величин (массы, скорости, силы, пути) и абсолютно лишенное какой бы то ни было таинственности. А так как механистическое понимание природы рассматривает теплоты, электричество и т. д. как формы движения, природа которых во многом совершенно неясна, то с его точки зрения принцип энергии оказывается существенным подтверждением его выводов.

С оценкой этого принципа мы, вообще говоря, встречаемся уже на заре развития механики. Лейбниц говорил о субстанциональности силы, под которой он разумел энергию, почти теми же словами, что и современный энергетик; однако у него при неупругих столкновениях из живой силы возникают деформация, разрыв непрерывности и текстуры, напряжение пружины и т. д., о том же, что теплота есть тоже форма энергии, он еще не догадывался. Поэтому Дюбуа-Реймон [4] совершенно неправ также и в чисто фактическом смысле, когда он в своей речи, посвященной памяти Гельмгольца, стремится принизить роль Роберта Майера [5] и отказывает ему в приоритете открытия эквивалентности теплоты и механической работы. Правда, последний не разделял мнения, что теплота представляет собой молекулярное движение, он, скорее, принимал ее за совершенно новую форму энергии и лишь утверждал ее эквивалентность механической энергии. Ведь даже физики, бывшие сторонниками первой точки зрения, к которым относился в первую очередь Клаузиус, проводили строгое различие между такими положениями, которые вытекали только из нее, составляя так называемую специальную термодинамику, и положениями общей термодинамики, которые были независимы от любой гипотезы о природе теплоты и могли быть выведены из твердо установленных опытных фактов.

В то время как специальная термодинамика после ряда блестящих успехов зашла в тупик по причине трудностей, связанных с математической обработкой молекулярного движения, общая термодинамика добила множества важных результатов. Было найдено, что для вопро-

са о том, в каких количествах могут переходить друг в друга теплота и работа, решающее значение имеет температура. Прирост подводимого тепла оказался равным произведению так называемой абсолютной температуры и прироста некоторой другой функции, которую по примеру Клаузиуса называли энтропией. Из этих величин были сконструированы, в особенности Гиббсом, новые функции, впоследствии названные термодинамическими потенциалами при постоянной температуре, постоянном давлении и т. д., с помощью которых были получены поразительные результаты в самых различных областях — в химии, в учении о капиллярности и т. д.

Далее было найдено, что также и для взаимного перехода других форм энергии — электрической, магнитной, энергии излучения и т. д. — могут быть использованы уравнения аналогичного вида, в которых также везде и с тем же успехом может быть предпринято разложение на два множителя. Это обстоятельство настолько воодушевило многих исследователей, назвавших себя энергетиками, что они провозгласили необходимость разрыва со всеми прежними представлениями, против которых они выставили то возражение, что вывод о тождественности теплоты и живой силы на основании их эквивалентности был ошибочным, не замечая при этом, что в пользу такой тождественности говорит не только эквивалентность, но и многое другое.

Согласно этому новому учению понятие энергии является единственно правильным исходным пунктом для всего естествознания. Разложимость на два множителя и связанный с этим вариационный принцип рассматриваются в качестве фундаментального закона всей природы. Энергетики считают излишней и даже вредной любую попытку дать наглядную механическую модель, которая объясняла бы, почему энергия принимает именно такие курьезные формы и в каждом случае подчиняется аналогичным и все же во многом существенно различным законам. С их точки зрения физика, даже все естествознание будущего, есть всего лишь описание поведения энергии во всех ее формах, естественная история энергии, что, впрочем, становится плеоназмом, если под энергией понимается вообще все, что действует.

Бесспорно, сходные черты в поведении различных форм энергии настолько важны и интересны, что их всестороннее изучение следует отнести к числу прекраснейших задач физики; важностью понятия энергии несомненно оправдывается также попытка рассматривать это понятие как исходный пункт всей науки. Следует далее признать, что то направление исследований, которое я называл классической теоретической физикой, привело в некоторых случаях к уродливым порождениям; когда каждый встречный чувствовал себя призванным к тому, чтобы придумывать устройство атомов, их вихри и сцепления, полагая, что он тем самым высмотрел план Создателя всего сущего.

Я знаю, насколько полезно подходить к решению проблем с самых различных сторон, и я всем сердцем приветствую любую оригинальную, вдохновенную научную работу. Поэтому я протягиваю отступникам руку. Мне только кажется, что энергетика нередко вводила себя в за-

блуждение поверхностными, чисто формальными аналогиями, что законам не хватало характерных для классической физики ясных и недвусмысленных формулировок, что ее выводы не обладали принятой в этой науке строгостью, что она, наконец, отвергла многое, что было в старом хорошем и даже, может быть, необходимого для науки. Мне также казалось, что споры о том, что следует считать подлинно существующим — материю или энергию, относятся к рецидивам старой изжившей себя метафизики и противоречат осознанию того, что все теоретические понятия суть образы, являющиеся комбинациями наших ощущений.

Если во всех этих вопросах я резко и прямо высказывал свои убеждения, то я думал с большей пользой засвидетельствовать этим свой интерес к дальнейшему развитию учения об энергии, чем если бы я ограничился одними восхвалениями. Так же как и в механике Герца, я вижу в учении о выводимости всей физики из положения о двух энергетических множителях и из связанного с ним вариационного принципа лишь идеал для далекого будущего. Лишь это будущее сможет нам ответить на вопрос, пока остающийся совершенно неясным: следует ли считать подобную модель природы лучше прежней или вообще наилучшей.

От энергетиков мы приходим к феноменологам, которых я хотел бы назвать умеренными отступниками. Их учение представляет собой реакцию против старого метода исследования, для которого окончательная цель науки состояла в построении гипотез о свойствах атомов, а все получающиеся отсюда законы наблюдаемых процессов рассматривались лишь как средство проверки этих гипотез.

Разумсется, сказанное справедливо лишь для представителей крайнего направления этого метода. Мы видели, что уже Клаузиус проводил строгое различие между общей термодинамикой, независимой от молекулярных гипотез, и специальной термодинамикой. Также и многие другие физики, среди них Ампер, Франц Нейман, Кирхгоф, хотя они и не отрицали атомистической структуры материи, тем не менее не пользовались в своих выводах конкретными молекулярными представлениями.

Тут мы особенно часто встречаемся с таким способом вывода, который я хотел бы назвать евклидовым, поскольку он подобен способу, применявшемуся Евклидом в геометрии. Он состоит в том, что сначала устанавливаются некоторые положения (аксиомы), либо очевидные сами по себе, либо же с несомненностью вытекающие из опыта; затем в качестве логических следствий из них сначала выводятся некоторые простые элементарные законы, и уже в последнюю очередь конструируются общие (интегральные) законы.

С этим способом, так же как и со способом вывода на основе молекулярной теории, до сих пор удавалось более или менее удовлетворительно обходиться; однако положение изменилось с появлением мак-

свелловской теории электромагнетизма. В своих первых работах Максвелл полагал, что среда, ответственная за распространение электромагнитных процессов, также состоит из большого числа молекул, или, по меньшей мере, из механических индивидуумов, обладающих настолько сложным строением, что их можно рассматривать лишь как подсобное средство для нахождения уравнений или как модель, по своему действию в известном отношении аналогичную реальности, но отнюдь не как окончательную картину того, что фактически существует в природе. Позднее он показал, что для данной цели пригодны не только эти, но и многие другие механизмы, если только они удовлетворяют некоторым определенным условиям; однако все усилия найти определенный, действительно простой механизм, для которого все эти условия были выполнены, оказались тщетными. Этим была подготовлена почва для учения, которое я смогу наиболее отчетливо охарактеризовать, вернувшись в третий раз к Герцу, который изложил типичные для этого учения идеи в предисловии к своей статье об основных уравнениях электродинамики.

Герц не искал удовлетворительного механического объяснения этих уравнений; по крайней мере, он не нашел такового. С другой стороны, он пренебрег и евклидовым методом их вывода... Он справедливо указал на то, что в правильности уравнений механики нас убеждают не те немногие эксперименты, с помощью которых эти уравнения обычно обосновываются, а в электродинамике эту роль играют не пять или шесть фундаментальных опытов Ампера, но что решающее значение в этих случаях имеет последующее соответствие уравнений всей совокупности известных до этого фактов. Поэтому он приходит к соломонову решению, состоящему в том, что лучше всего, поскольку мы уже имеем соответствующие уравнения, записать их без всякого вывода, а затем сравнивать их с явлениями, усматривая в их согласии с последними наилучшее доказательство их правильности.

Точка зрения, изложенная здесь в ее крайнем выражении, встретила к себе самое различное отношение. В то время как одни были склонны принимать ее чуть ли не за плохую шутку, другим стало с этих пор казаться, что единственная цель физики состоит в том, чтобы, не пользуясь никакой гипотезой, никакими наглядными представлениями или механическими обоснованиями, записать для любой серии процессов такие уравнения, которые позволяли бы производить количественные расчеты течения этих процессов. При такой точке зрения задача физики сводилась единственно лишь к тому, чтобы с помощью ряда попыток находить возможно более простые уравнения, удовлетворяющие определенным необходимым формальным условиям, например изотропии и т. д., и затем сравнивать их с опытом. Это и есть крайнее феноменологическое направление, которое я мог бы назвать также математическим, поскольку общая феноменология стремится к описанию всех явлений путем их перечисления и естественнонаучного описания, без какого-либо ограничения используемых для этого средств, но только с отказом от всякого цельного миропонимания, от любого механического

объяснения или какого-либо иного обоснования. Последнее направление может быть проиллюстрировано высказыванием, которое цитирует Мах [6], что электричество есть не что иное, как совокупность восприятий опыта, который уже имеется в этой области и который предположительно будет достигнут в будущем. Оба направления ставят перед собой задачу описания явлений, не выходя за пределы опыта.

Математическая феноменология удовлетворяет прежде всего практическим потребностям. Гипотезы, которые способствовали нахождению уравнений, оказываются ненадежными и подверженными изменениям в то время как сами уравнения, если только они проверены на достаточно большом числе случаев, являются прочным достоянием, по крайней мере в пределах определенной точности; за этими пределами они, разумеется, будут нуждаться в дополнениях и уточнениях. Уже в целях практического употребления представляется необходимым отделить постоянное, прочно установленное от ненадежного и изменчивого.

Следует также признать, что цели любой науки, и в том числе физики, могли бы считаться достигнутыми в наиболее совершенном виде, если бы были найдены формулы, с помощью которых можно было бы в каждом отдельном случае однозначно надежно и совершенно точно предвычислять ожидаемые явления. К сожалению, это является столь же недостижимым идеалом, как и знание закона действия и начальных состояний для всех атомов.

Если приверженцы феноменологии думали, что она может дать модель природы, нигде не выходя за пределы опыта, то я считаю это иллюзией. Никакое уравнение не может абсолютно точно отобразить какие бы то ни было процессы; всякое уравнение так или иначе идеализирует их, выделяет в них общее и отвлекается от частных и уже тем самым выходит за пределы опыта. То, что это необходимо так происходит во всех случаях, когда мы хотим иметь о вещах представление, дающее возможность предсказывать будущее, вытекает из самой природы нашего мыслительного процесса. Этот процесс состоит в том, что мы нечто добавляем к нашему опыту и создаем такую модель, которая не совпадает с опытом и потому может служить отображением большого числа опытных данных.

Опыт, говорит Гете, всегда лишь наполовину является опытом. Чем смелее мы выходим за пределы опыта, тем легче мы сумеем обрести более общий взгляд на вещи и открыть новые, еще более поразительные факты, но, с другой стороны, тем скорее мы можем впасть в ошибку. По этой причине феноменология должна хвалиться не тем, что она не выходит за пределы опыта, но лишь тем, что она предостерегает против преувеличений в этом деле.

Она ошибается также, полагая, что она не даст никакой модели природы. Числа, их соотношения и распределения представляют собой такие же модели природы, как и геометрические образы механики. Просто первые имеют более строгий характер, они более пригодны для количественных оценок, но зато они не указывают нам существенно новых перспектив. Поэтому наилучший результат может быть достигнут,

по-видимому, в том случае, когда по мере надобности используются все средства отображения и в то же время когда не упускается из виду необходимость на каждом шагу подвергать модели опытной проверке.

В этом случае уже нельзя будет из-за ослепления моделями проглядеть какие-либо новые факты, в чем неоднократно упрекали атомистов. К опасности такого рода ошибок может привести любая теория, если она применяется слишком односторонне. В них были повинны не столько специфические особенности атомистики, сколько то обстоятельство, что в то время еще никто не предупреждал против слишком большого увлечения моделями. В точно такой же мере не следует и математикам принимать свои формулы за безусловную истину, ибо это приведет их к аналогичному ослеплению. Это мы видим на примере феноменологов, когда они не замечают факты, понятные лишь с точки зрения специальной термодинамики, или на примере противников атомистики, игнорирующих все, что говорит в пользу последней. Ведь даже Кирхгоф, слишком доверявший своим гидродинамическим уравнениям, считал невозможным, что давление проводящего тепло газа может быть неодинаковым в различных местах.

Математическая феноменология естественно вернулась к представлению о непрерывности материи, в большей степени отвечающему видимости явлений. Вопреки этому, я хочу обратить внимание на то, что используемые ею дифференциальные уравнения уже по определению представляют собою предельные переходы, теряющие всякий смысл, если им не предшествует идея об очень большом числе единичных сущностей. Лишь при бездумном оперировании математическими символами можно считать, что дифференциальные уравнения не имеют ничего общего с атомистическими представлениями. Если полностью осознать то обстоятельство, что феноменологи также исходят из атомоподобных единичных сущностей, скрытых под оболочкой дифференциальных уравнений, наделяя их для каждой группы явлений самым сложным образом то одними, то другими свойствами, то скоро опять обнаружится потребность в упрощенной единой атомистике.

Исходя из нынешней незначительной плодотворности молекулярной теории, энергетики и феноменологии сделали вывод об ее окончательном упадке. Но, в то время как, по мнению одних, эта теория вообще не принесла ничего, кроме вреда, другие все же признали, что в прошлом она была полезной и что почти все дифференциальные уравнения, которые математикам-феноменологам представляются сущностью физики, были получены с помощью молекулярной теории. Эти последние, однако, утверждали, что в настоящее время, когда эти уравнения уже имеются налицо, молекулярная теория стала излишней. Все требовали ее ликвидации. Они указывали на исторический принцип, состоящий в том, что зачастую воззрения, бывшие ранее в почете, в течение очень короткого времени вытесняются другими, совершенно от них отличными. В отношении физиков-теоретиков они поступали подобно св. Ремигию, который призывал язычников сжечь все, чему они до этого поклонялись.

Однако исторические принципы имеют подчас обоюдоострый характер. Разумеется, история нередко демонстрирует нам примеры непредвиденных переворотов; разумеется, представляется полезным не упускать из виду возможность того, что кажущееся сейчас наиболее правильным, может быть вытеснено чем-то совсем другим. Но наряду с этим существует также возможность, что некоторые достижения науки на все времена сохраняют свое непреходящее значение, хотя бы в дополненной или измененной форме. Более того, согласно указанному историческому принципу окончательная победа энергетиков и феноменологов вообще невозможна, ибо из него следует, что вслед за победой вскоре должно будет последовать их низвержение.

Следуя примеру Клаузиуса, приверженцы специальной термодинамики никогда не отрицали большого значения общей термодинамики, однако успехи последней ни в коей мере не свидетельствуют против первой. Нужно только спросить, имеются ли наряду с этими успехами также и такие, которые могли быть достигнуты лишь с помощью атомистики. Атомистика может назвать большое число замечательных достижений такого рода, которые относятся к значительно более позднему времени по сравнению с эпохой ее расцвета. Исходя из чисто молекулярных соображений, Ван-дер-Ваальс вывел формулу, которая описывает поведение жидкостей, газов и паров, а также различных переходных форм между этими агрегатными состояниями, если не с абсолютной точностью, то, во всяком случае, с поразительной степенью приближения. Эта формула привела ко многим новым результатам, например к появлению теории соответствующих состояний. В самое последнее время молекулярно-теоретические соображения указали путь к дальнейшему улучшению этой формулы, и имеется надежда, что она сможет совершенно точно описывать поведение простейших химических веществ, а именно аргона, гелия и т. д. В этом примере именно атомистика максимально приблизилась к идеалу феноменологов, состоящему в отыскании математической формулы, охватывающей все состояния тел. Сюда же относится и кинетическая теория капельных жидкостей.

В самое последнее время атомистика внесла значительный вклад в разработку теории диссоциации Гиббса и в придание этой теории большей наглядности. Это было достигнуто, правда, иным путем, но все же таким, предпосылкой которого являются некоторые общие молекулярно-теоретические представления. Атомистика не только заново обосновала гидродинамические уравнения, но при этом показала также, в каком отношении эти уравнения, так же как и уравнения для теплопроводности, нуждаются в корректировке. Хотя и феноменология считает бесспорно желательной постановку все новых опытов для определения необходимых поправок к ее уравнениям, атомистика в данном случае дает нечто значительно большее, ибо она позволяет прямо указать на те опыты, которые являются наиболее перспективными для фактического нахождения подобных поправок.

Важную роль снова стала играть теперь и специфически молекулярная теория отношения обеих теплоемкостей газов. Это отношение было

вычислено Клаузиусом для газа, молекулы которого ведут себя подобно упругим шарикам. При этом было получено значение $1^{2/3}$, которое не совпадало с экспериментальными значениями, получавшимися для любых известных в то время газов, из чего Клаузиус заключил, что газа, который соответствовал бы такой простой модели, вообще не существует. Максвелл вычислил значение этого отношения для того случая, когда молекулы при столкновении ведут себя как упругие тела, имеющие форму, отличную от шарообразной; оно оказалось равным $1^{1/3}$. Но так как для наиболее известных газов это отношение равно 1,4, то Максвелл отказался также и от этой теории. Он, однако, упустил из виду то обстоятельство, что молекулы газов, о которых идет речь, должны иметь осевую симметрию; при учете последней теория дает для отношения, о котором идет речь, как раз требуемое значение 1,4.

Прежнее значение Клаузиуса было подтверждено в опытах Кундта и Варбурга ['] с парами ртути, однако ввиду сложности этих опытов они никем не повторялись и вскоре были забыты. Потом то же значение $1^{2/3}$ для отношения теплоемкостей было найдено у новых газов, открытых лордом Релеем и Рамзаем, что, помимо всего прочего, указывало (как это имело место и в случае с парами ртути) на особенно простое в соответствии с теоретическими предположениями устройство молекул этих газов. Какое влияние оказало бы все это на развитие теории газов, если бы Максвелл не допустил той незначительной ошибки, о которой мы сказали выше, или если бы новые газы были уже известны в то время, когда Клаузиус производил свои расчеты? Тогда у простейших газов сразу же были бы найдены именно те значения для отношения теплоемкостей, которых требовала теория.

Наконец, я упомяну здесь о той связи, которая согласно молекулярной теории существует между принципом энтропии и исчислением вероятностей. Об истинном значении этой связи можно, конечно, спорить, однако ни один непредвзятый человек не будет отрицать, что эта связь может способствовать расширению круга наших идей и послужить указателем к новым гипотезам и даже к постановке новых опытов.

Все эти успехи и многочисленные прежние достижения учения об атомах ни в коем случае не могли бы иметь места на базе феноменологии или энергетике, и я утверждаю, что с теорией, которая дает так много самостоятельных данных, которые нельзя получить никаким иным способом, и в пользу которой говорят многие другие факты физики, химии и кристаллографии, нужно не бороться, а, наоборот, ее нужно всячески развивать. Разумется, представления о природе молекул не должны подвергаться никаким ограничениям. Так, не следует отбрасывать теорию отношения теплоемкостей только на том основании, что она еще не является универсально применимой, ибо молекулы ведут себя при столкновениях подобно упругим шарикам лишь у некоторых простейших газов, да и то лишь при не очень высоких температурах. В отношении более тонких их свойств, несомненно, очень сложных, у нас пока нет никаких точек опоры; эти точки опоры надо будет в дальнейшем как-то найти. Наряду с атомистикой может развиваться столь же не-

обходимое направление, ставящее своей задачей свободное от всяких гипотез уточнение и обсуждение уравнений; это направление, однако, не должно превращать в догму свой математический аппарат, так как атомистика не должна этого делать в отношении своих материальных точек.

Однако до сегодняшнего дня все еще продолжается ожесточенная борьба мнений; каждый считает свою точку зрения правильной, и каждому хочется испытать ее силу в противоборстве с другими. Быстрый прогресс науки побуждает с нетерпением ожидать — к чему приведет все это?

Сохранит ли в основных чертах свое значение старая механика со всеми ее прежними силами, хотя бы и избавленными от налета метафизики, или она станет достоянием истории, будучи вынуждена уступить место скрытым массам Герца или каким-то совсем другим представлениям? Останется ли что-либо существенное от нынешней молекулярной теории, вопреки всем добавлениям и изменениям, или ее заменит совершенно иная атомистика, или даже, несмотря на все изложенные мною выше соображения, лучшей моделью окажется идея чистого континуума? Не выиграет ли еще раз механическое мировоззрение битву, найдя, наконец, простую механическую модель светового эфира, по крайней мере сохранят ли в будущем свое значение механические модели или лучшей будет признана какая-то новая немеханическая модель? Навсегда ли сохранится господство двух энергетических множителей или в конце концов удовлетворятся тем, что каждый агент будет описываться в качестве суммы различных явлений, или теория превратится в собрание голых формул и в связанное с этим обсуждение уравнений?

Утвердится ли вообще когда-нибудь убеждение в том, что некоторые модели вообще не могут быть вытеснены более простыми и всеохватывающими, что они всегда останутся «истинными», или, может быть, мы составим себе лучшее представление о будущем, когда мы сможем представлять то, о чем мы не имеем никакого представления?

Все это в самом деле крайне интересные вопросы! Становится грустно, когда подумаешь о том, что придется умереть задолго до их решения. О, беспокойный смертный! Твой жребий — радоваться, глядя на бушующую битву!

Впрочем, более правильным представляется работать над тем, что находится под рукой, а не ломать голову над столь далекими проблемами. Ведь и так наше столетие было достаточно богато всевозможными достижениями! Грядущему веку оно завещает изобилие положительных фактов и драгоценное наследие проверенных и очищенных методов исследования. Военный хор спартанцев обращался к юношам с призывом: будьте еще более храбрыми, чем мы! Если мы, следуя старому обычаю, захотим встретить новый век благословением, то мы можем, уподобляясь своей гордостью спартанцам, пожелать ему, чтобы он стал еще более великим и значительным, чем тот, с которым мы сейчас прощаемся!

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ ЛЕКЦИЯ К КУРСУ НАТУРФИЛОСОФИИ*

Дамы и господа!¹

В необычно большом числе вы пришли выслушать скромную вводную речь, с которой я должен обратиться к вам сегодня. Я могу объяснить это только тем, что мои нынешние лекции на самом деле представляют собой в известном отношении курьез в академической жизни — не по содержанию, не по форме, а в силу сопутствующих побочных обстоятельств.

А именно, до сих пор я написал лишь одну-единственную статью философского содержания, причем поводом к этому послужил следующий случай. Однажды в зале заседаний Академии я участвовал в оживленной дискуссии, вызванной спором о ценности атомистических теорий, снова приобретшим тогда остроту среди физиков. Дискуссия велась с группой академиков, среди которых находился надворный советник профессор Мах.

В этой связи я хочу заметить, что в той деятельности, которая начинается моей сегодняшней лекцией, я являюсь в известном смысле последователем надворного советника Маха, и мне, собственно говоря, следовало бы начать лекцию с похвального слова в его адрес. Я думаю, однако, что особенно хвалить его перед вами значило бы ломиться в открытую дверь — и не только перед вами, но перед каждым австрийцем, да и перед всеми на свете образованными людьми.

Мах сам весьма остроумно показал, что никакая теория не может считаться абсолютно верной, а с другой стороны, едва ли какая-либо является абсолютно ложной, и что, скорее, каждая теория подлежит постепенному совершенствованию, подобно тому как это происходит с организмами по учению Дарвина. Благодаря тому что она подвергается усиленной критике, все нецелесообразное от нее постепенно отпадает, в то время как целесообразное остается, и я думаю, что смогу лучше всего воздать проф. Маху должное, если я в таком же духе внесу свой вклад в дальнейшее развитие его идей, насколько это окажется в моих силах.

Во время дискуссии об атомистике, проходившей в упомянутой мною группе академиков, Мах внезапно произнес следующую лаконичную фразу: «Я не верю, что атомы существуют». От этого заявления у меня голова пошла кругом.

* Из журнала «Zeit», 11 декабря 1903 г. *Boltzmann L. Populäre Schriften* Leipzig J. A. Barth, 1905, S. 338—344 Пер И. Д. Рожанского.

¹ Так как о моей первой лекции по натурфилософии (прочитанной 26 октября) распространялись явно ложные мнения — отчасти вследствие неудачных газетных изложений, — я охотно откликнулся на предложение редакции «Zeit» опубликовать ее целиком. Так как лекция читалась очень вольно, я не могу ручаться за дословное ее воспроизведение, но безусловно ручаюсь за ее смысл (Примеч. Л. Больцмана)

Мне было ясно, что группы восприятий объединяются нами в представления о предметах — таких, как стол, собака, человек и т. д. В нашей памяти остаются также образы этих групп представлений. Когда мы конструируем новые группы представлений, вполне аналогичные образам, хранящимся в нашей памяти, тогда вполне осмыслен вопрос: присуще ли соответствующим предметам действительное существование или нет? Здесь мы имеем в известной мере точный масштаб для понятия существования. Мы точно знаем, что означает вопрос, существует ли передо мной птица гриф, единорог или брат. Если же, напротив, мы конструируем совершенно новые представления — такие, как представление пространства, времени, атомов, души, наконец, бога, — знаем ли мы тогда (спросил я сам себя), что вообще надо понимать под тем, когда задают вопрос о существовании этих вещей? Не будет ли в этом случае единственно правильным уяснить себе, какое вообще понятие связывается с вопросом о существовании этих вещей.

Такого рода рассуждения составляли предмет моей единственной статьи в области философии. Вы видите, что они были, пожалуй, подлинно философскими, по крайней мере достаточно туманными, чтобы заслужить такое наименование. Ну, это еще можно было бы простить; при желании позлословить нетрудно было бы указать примеры того, как человек, учившийся в университете, пишет ради публикации еще одну работу, имеющую малое отношение к его специальности.

Но, во всяком случае, это должно преисполнить меня величайшей скромности. Говорят, что кому бог дает сан, того он наделяет также и разумом. По-другому обстоит дело с министерством: оно может поручить прочесть курс лекций, установить оклад, но никогда не сможет наделить разумом; в отношении последнего ответственность лежит целиком на мне.

Не только при составлении моей единственной статьи, но и в других случаях я часто ломал голову над огромной областью философского знания. Безграничной представляется она мне, а мои силы слабыми. Одной человеческой жизни мало, чтобы добиться в ней хотя бы некоторых успехов; неустанная педагогическая деятельность с ранней молодости до глубокой старости недостаточна, чтобы передать всю ее потомству. И вот это побочное, наряду с основным, занятие должно стать предметом порученного мне курса, который уже один требует затраты всех сил?

Шиллер сказал: «Человек растет вместе со своими целями». Дорогой добряк Шиллер! Ах, я нахожу, что человек *не* растет вместе со своими высшими целями.

Когда я выражал сомнение в возможности взять на себя это тяжкое бремя, мне говорили, что другой справился бы с ним не лучше. Каким жалким кажется мне это утешение в тот момент, когда я должен взвалить это бремя на свои плечи!

И все же не должно ли именно то, что угнетает меня, послужить мне своеобразным ободрением? Не следует признать вдвойне почет-

ным для меня тот факт, что я найден наиболее достойным преподавать философию — я, который так мало ею занимался?

Если для профессора медицины или техники признается крайне желательным, дабы он не заостенел, наряду с его учебной деятельностью продолжать также и практическую работу в соответствующей области,— если даже Мольтке [1] был избран в члены исторического отделения Берлинской академии не за то, что он писал историю, а за то, что он делал ее,— то, может быть, и меня выбрали не потому, что я писал о логике, а потому, что я представляю такую науку, в которой повседневная практическая деятельность дает наилучший повод к применению самой строгой логики.

И если я лишь с большими колебаниями последовал призыву вмешаться в философию, то насколько чаще позволяли себе философы вмешиваться в естественные науки. Уже с давних пор они постоянно нарушали мои права. Я даже не понимал, чего, собственно, они хотели, и поэтому желал получить больше информации об основах любой философии.

И вот, чтобы сразу же начать черпать из глубочайших глубин, я обратился к Гегелю; но что за неясный, бессмысленный поток слов обнаружил я у него! Моя злополучная звезда повела меня от Гегеля к Шопенгауэру. В предисловии к первому попавшемуся мне в руки произведению этого последнего я нашел следующий пассаж, который я хочу процитировать здесь дословно: «Немецкая философия стоит перед нами, отягощенная презрением, подвергаемая насмешкам за рубежом, гонимая честными науками, подобно...» Я пропускаю следующий кусок, учитывая присутствие здесь лиц женского пола. «...Умы нынешнего ученого поколения дезориентированы гегелевской чепухой. Неспособные к мышлению, незрелые и одурманенные, они становятся жертвой плоского материализма, вылезшего из-под всей этой чертовни»². С этими словами я был, разумеется, согласен, только я находил, что Шопенгауэр и сам, пожалуй, вполне заслуживал быть побитым своей собственной дубинкой.

Впрочем, и операции Гербарта [2] с психологическими явлениями также представлялись мне лишь насмешкой над аналогичными операциями в точных науках. И даже у Канта некоторые места были мне настолько непонятны, что, зная его пронзительность в других случаях, я порой подозревал, что он либо сознательно водит читателя за нос, либо просто лицемерит. И вот тогда у меня развилось отвращение, даже ненависть к философии. Имея в виду эти старые философские системы, я почти готов сказать, что в моем лице козла назначили садовником. Или, может быть, мне поручили читать именно этот курс наподобие того, как одного старого демократа произвели в надворные советники, чтобы он окончательно из Савла превратился в Павла? Я боюсь, что в этих лекциях я буду шататься то в ту, то в другую сторону между

² Из предисловия Шопенгауэра к сочинению «О четверояком корне принципа достаточного основания» (Примеч. перев.).

козлом и надворным советником, и если я надеюсь, что никогда не достигну того стиля, образец которого я только что вам представил, то все же кое-где моя работа над усовершенствованием философских систем по методу Маха покажется, может быть, несколько грубоватой.

Вообще говоря, мое отвращение к философии разделялось в то время почти всеми естествоиспытателями. Всякое метафизическое направление преследовалось и вытравлялось с корнем; впрочем, это умонастроение длилось не очень долго. Метафизика заключает в себе для человеческого духа неотразимое очарование, сила которого не ослабевает, несмотря на все неудачные попытки сорвать с нее покрывало. Стремление к философствованию представляется неискоренимо врожденным свойством. Не только Роберт Майер, который был с ног до головы философом, но также Максвелл, Гельмгольц, Кирхгоф, Оствальд [3] и многие другие охотно приносили метафизике жертвы, признавая ее проблемы наиболее высокими, так что сегодня она снова предстанет перед нами в качестве царицы наук.

Уже тот человек, который стоял у колыбели индуктивной науки, а именно Роджер Бэкон Веруламский³, назвал метафизику богоосвященной девой; правда, тут же он довольно зло добавляет, что именно в силу этого высокого качества она останется вечно бесплодной. Конечно, многие исследования в области метафизики оказались бесплодными, но мы все же попытаемся проверить, действительно ли любая спекуляция неизбежно должна оставаться бесплодной. Уже в самом начале нашей работы мы встречаемся с серьезной трудностью, а именно с трудностью определения понятия философии. <...> В таких трудных вещах прежде всего необходима правильная постановка вопроса. Поэтому сначала мы попытаемся поточнее проанализировать сам вопрос. Его можно поставить в следующих различных формах: 1) как определялась философия различными философами? 2) какое определение будет лучше всего соответствовать общепринятому словоупотреблению? 3) какое из них кажется мне наиболее целесообразным? 4) как сформулировать понятие философии, следуя лишь непреодолимому внутреннему принуждению и не обращая внимания на то, как это делали другие, и будет ли это мое определение соответствовать общепринятому словоупотреблению или требованию целесообразности? К какому решению этого вопроса толкает меня мое внутреннее чувство, каждая фибра моего мышления? Каждый из этих вопросов мы можем в свою очередь расщепить на ряд других и подвергнуть их анализу, хотя и тогда нельзя будет достичь абсолютной обоснованности. Впрочем, мы не будем продолжать этого анализа, считая, что мы уже достигли сносного взаимопонимания.

Я хочу ответить теперь на вопрос в последнем из указанных смыслов. Какое определение философии напрашивается с силой внутреннего

³ Больцман имеет здесь в виду основоположника эмпирического метода Фрэнсиса Бэкона Веруламского, путая его с философом и ученым XIII в. Роджером Бэконом. (Примеч. перев.).

непреодолимого принуждения? Подобно давящему кошмару, мною всегда воспринималось чувство, что это неразрешимая загадка — как я вообще могу существовать, как может существовать мир и почему он устроен именно так, а не как-либо иначе. Наука, которой удалось бы разрешить эту загадку, представлялась мне самой великой, подлинной царицей наук, и я называл ее философией.

Постепенно я приумножал свои естественнонаучные познания, я усвоил учение Дарвина и усмотрел из всего усвоенного, что, собственно, неверно ставить вопрос таким образом, что на этот вопрос вообще нет ответа, однако сам вопрос возвращался снова и снова все с той же принудительной силой. Но если он неправилен, почему его нельзя просто отбросить? К тому же он влек за собой бесчисленное множество других вопросов. Если за нашими восприятиями существует еще нечто, то как может возникнуть у нас хотя бы только догадка о его существовании⁴? Если же за ними ничего нет, то значит ли это, что ландшафты на Марсе или на спутнике Сатурна в действительности не существуют, поскольку ни одно живое существо не в состоянии их воспринять? Если все эти вопросы бессмысленны, то почему не можем мы их отбросить, или что мы должны сделать, чтобы они, наконец, перестали нас мучить? И вот, задача моих нынешних лекций будет состоять хотя бы в попытке пролить свет на эти вопросы.

Пока у меня нет ни малейшего представления, каким образом это можно сделать, так что я пребываю в подлинно фаустовском настроении. Ведь Фауст говорит, между прочим, следующее:

И должен я, трудясь по пустякам,
Учить тому, чего не знаю сам

Я тоже не хочу этому учить, я намерен собрать вместе все, что может помочь постепенно и постепенно внести свет в эту тьму, побуждая вас к тому, чтобы в ходе совместной со мной работы содействовать достижению этой цели.

Мой метод чтения лекций может кое-кому показаться необычным, но возможно, что он-то и является истинно академическим. Академическая лекция в наивысшем смысле слова имеет своей целью не столько обучать готовым решениям проблем, сколько ставить эти проблемы и побуждать к их решению. Поэтому мы переберем основные понятия всех наук и рассмотрим каждое из них, имея в виду эту заранее взятую цель, *sub specie philosophandi*⁵.

Уже заглавие, которое я дал моим нынешним лекциям, может оказаться камнем преткновения. А именно, это заглавие представляет собой дословный перевод заглавия первого и величайшего сочинения, написанного в области теоретической физики — «*Principia philosophiae*

⁴ На то, что наряду с восприятиями необходимо существует также стремление мыслить объекты, указал, если я его правильно понял, обруганный мною выше Шопенгауэр

⁵ Под видом философствования (лат.).

naturalis»⁶ Ньютона. Если бы я понимал мое заглавие в ньютоновом смысле, я должен был бы дать очерк теоретической физики. Однако выбрал это заглавие лишь для того, чтобы показать вам, что философ имеет право не придавать значения словам. Слова остаются в точности теми же самыми, однако мы понимаем под ними нечто совершенно иное, чем в свое время Ньютон, а консервативные англичане частенько еще и теперь.

Я спешу закончить. Мою первую лекцию в Вене я завершил концовкой, которая мне особенно понравилась — не по причине ее содержания или формы, а потому, что она выразила именно то, что лежало у меня на сердце; не потому, что она была остроумно придумана, именно потому, что она не была придумана. Сегодня я опять ощущаю нечто подобное, и я не могу это выразить иначе, как снова повторив те же слова. Я сказал тогда: «Дамы и господа! В этих лекциях я должен изложить вам многое: сложные теории, запутанные выводы, трудные воспринимаемые доказательства. Простите, что из всего этого я ничем не рассказал вам сегодня. Сегодня я хотел вам дать лишь немного, правда, все, что я имею, весь мой образ мыслей и чувств, то, что находится в глубине моей души, иначе говоря, меня самого.

В ходе моих лекций я также должен буду многого потребовать от вас: большого усердия, напряженного внимания, неутомимой работы. Но сегодня я хочу просить вас о чем-то совсем другом: о вашем доверии, вашей благосклонности, вашей любви, одним словом, о том лучшем, что вы имеете, о вас самих». Пусть эти тогдашние слова станут концом и сегодняшней моей речи.

О СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ *

Высокопочтимое собрание!

Мой сегодняшний доклад значится в программе под рубрикой «прикладная математика», в то время как моя педагогическая и исследовательская деятельность посвящена науке физике. Глубокий разрыв, разделяющий эту науку на два разобщенных лагеря, едва ли где-либо проявился в большей степени, чем при распределении докладов, представленных на этот научный конгресс, которому предстояло справиться со столь огромным по своей широте материалом, что его можно уподобить некоторым образом потоку или, чтобы сохранить местный колорит, ниагарскому водопаду научных докладов. Я имею в виду разделение физики на теоретическую и экспериментальную. В то время как я, в качестве представителя теоретической физики, попал в раздел А

⁶ «Начала натуральной философии» (лат.).

* Доклад, прочитанный на научном конгрессе в Сент-Луисе, 1904. *Boltzmann L. Populäre Schriften*, S. 345—363. Пер. И. Д. Рожанского.

(Normative science), экспериментальная физика появляется в программе значительно позже в разделе С (Physical science). Между ними лежат история, наука о языке, литературоведение, искусствознание и теология. Через все эти науки физик-теоретик должен протянуть руку физики-экспериментатору. По этой причине мы не сможем полностью обойти вопрос о правомерности этого разделения науки вообще и физики в особенности на теоретическую и экспериментальную.

По этому поводу выслушаем сначала исследователя, жившего в то время, когда естествознание только что вышло из своего младенческого состояния, а именно Иммануила Канта. Этот ученый требовал от каждой науки, чтобы она строго логически выводилась из единых принципов и хорошо согласованных теорий. Естествознание было для него полноценной наукой лишь постольку, поскольку оно было построено на математическом фундаменте. Так, например, химию того времени он вообще не причислял к разряду наук, ибо она покоилась на чисто эмпирической основе и была лишена единого регулятивного принципа.

Рассматриваемая с этой точки зрения теоретическая физика должна была бы получить предпочтение перед экспериментальной, в известном смысле занять более высокое положение. Роль экспериментальной физики сводилась бы лишь к сбору строительных материалов, из которых теоретической надлежало воздвигнуть здание.

Однако эта иерархическая последовательность окажется иной, если мы будем исходить из достижений физики в течение последних десятилетий, а также из того прогресса, который можно ожидать в ближайшем будущем. Цепь экспериментальных открытий прошлого столетия нашла свое достойное завершение в обнаружении рентгеновских лучей. К ним примыкает, уже в нынешнем столетии, подлинный рог изобилия новых лучей, обладающих загадочнейшими свойствами, которые оказывают самое глубокое влияние на все наше понимание природы. Открытие подобных совершенно новых фактов предвещает тем большие успехи в будущем, чем загадочнее и несовместимее с прежними представлениями кажется все это поначалу. Впрочем, не мое дело обсуждать здесь эти экспериментальные успехи. Благодарную задачу описания всех плодов, которые до сего времени, можно сказать, почти ежедневно пожинались в этой области и которых еще следует ожидать в дальнейшем, я должен уступить на этом конгрессе представителям экспериментальной физики.

Представитель теоретической физики отнюдь не находится в столь же счастливом положении. Но и в этой области в настоящий момент царит бурное оживление. Можно даже сказать, что она переживает период переворота. Однако насколько менее осязаемы достигнутые здесь результаты по сравнению с экспериментальными! Здесь проявляется то преимущество, которое в известном смысле присуще эксперименту по сравнению с любой теорией. Непосредственный факт тотчас же доступен пониманию. Его плоды могут быть обнаружены в самое короткое время, как это было с различными применениями рентгеновских лучей или с использованием волн Герца в телеграфии без проводов. Напро-

тив, борьба теорий бывает бесконечно длительной, иногда даже кажется, что некоторые спорные вопросы, возникшие вместе с самой наукой, будут жить так же долго, как и она.

Каждый твердо установленный факт остается навсегда неизменным, в лучшем случае он может быть расширен, дополнен, к нему могут быть добавлены новые факты, однако он не может быть полностью опровергнут. Этим объясняется, что развитие экспериментальной физики непрерывно прогрессирует, никогда не делает слишком внезапных скачков, что оно никогда не претерпевает серьезных переворотов и потрясений. Лишь изредка случается, что то, что принималось за факт, впоследствии оказывается ошибкой, но также и в этих случаях выяснение ошибок происходит быстро и не оказывает большого влияния на здание науки в целом.

Правда, обычно настойчиво подчеркивается, что всякая найденная и признанная логически необходимой истина должна непреложно оставаться такой и впредь. Однако, даже если принять, что это утверждение не подлежит сомнению, опыт все же показывает, что здание наших теорий никоим образом не построено только из таких логически обоснованных непреложных истин. Оно скорее составлено из во многом произвольных картин взаимосвязи явлений — из так называемых гипотез.

Без выхода, пусть даже незначительного, за пределы непосредственно воспринимаемого не может получиться не только никакой теории, но даже поверхностно обобщающего описания природных фактов, которое было бы пригодно для предсказания будущих явлений. Это относится равным образом как к старым теориям, основания которых в настоящее время во многом становятся спорными, так и к самым современным, которые льстят себя опасной иллюзией, воображая, что они свободны от гипотез.

Разумеется, можно трактовать гипотезы очень неопределенным образом либо выражать их в виде математических формул или эквивалентных им словесных выражений мысли. Тогда их соответствие данным опыта можно контролировать шаг за шагом; правда, и в этом случае полное ниспровержение воздвигнутого ранее не будет абсолютно исключено; например, это случилось бы, если бы закон сохранения энергии оказался в конце концов ошибочным. Впрочем, такое ниспровержение будет происходить крайне редко, становясь в иных случаях невероятным, вплоть до немыслимости.

Подобная неопределенная, слабо специализированная теория может, пожалуй, служить ценной путеводной нитью при проведении экспериментов, которые ставятся для более детального уточнения уже приобретенных знаний и идут по уже проложенным путям, но за эти пределы ее применимость не простирается.

В противоположность этому гипотезы, которые предоставляют некоторый простор фантазии и смелее выходят за пределы имеющегося в наличии материала, могут служить постоянным стимулом к необычным опытам и таким образом указывать путь к совершенно неожиданным открытиям. Конечно, такая теория будет естественно подвержена изме-

нениям, и может случиться, что сложное теоретическое построение вдруг рухнет и будет заменено другим, более плодотворным. Правда, при этом, как правило, старая теория находит себе место в рамках новой в качестве картины для более узкого круга явлений, как, например, эмиссионная теория света — для описания явлений отражения и преломления, гипотеза упругого светового эфира — для представления явлений интерференции и дифракции, а учение об электрических жидкостях — для описания электростатических явлений.

Впрочем, и теории, гордо называющие себя свободными от гипотез, также не застрахованы от мощных потрясений; так, наверное, никто уже не сомневается в том, что теория, известная под именем энергетик, должна полностью сменить свое облачение, если только она хочет продолжать существовать в дальнейшем.

Физическим гипотезам бросали упрек, что в известных обстоятельствах они оказывали вредное воздействие и тормозили прогресс науки. Этот упрек основывается главным образом на той роли, которую сыграла гипотеза электрических жидкостей в развитии учения об электричестве. Эта гипотеза была доведена до высокой степени совершенства Вильгельмом Вебером, и всеобщее признание, которое снискали работы этого ученого в Германии, действительно мешало там изучению теории Максвелла. Аналогичным образом и эманационная теория Ньютона препятствовала признанию волновой теории света. Такого рода отрицательные явления вряд ли смогут быть полностью устранены и в будущем. Всегда будет существовать стремление по возможности усовершенствовать и сделать внутренне завершенными воззрения, которые господствуют в данное время. Если подобная внутренне согласованная теория нигде не вступает в противоречие с опытом, то безразлично, состоит она из механических образов, из наглядных геометрических представлений или из аппарата математических формул. Однако всегда сохранится возможность того, что появится новая, еще не проверенная на опыте теория, охватывающая значительно большую, хотя сейчас еще неизвестную область явлений. Старая теория будет до тех пор насчитывать большее число приверженцев, пока эта область не станет доступной эксперименту и решающие опыты не покажут несомненное превосходство новой теории. Конечно, будет полезно, если теория Вебера навсегда останется предостерегающим примером, показывающим, что следует постоянно сохранять необходимую гибкость духа. Это, однако, несколько не принизит заслуг Вебера, о теории которого сам Максвелл отзывался с величайшим восхищением. С другой стороны, этот случай не может быть использован в качестве аргумента против полезности гипотез; ведь и теория Максвелла первоначально содержала не меньше гипотетичного, чем любая другая, и лишь после того, как она стала общепризнанной, Герц, Пойнтинг и другие освободили ее от этой гипотетичности.

Противниками гипотез в физике бросаются также упреки, что создание и дальнейшее развитие различных математических методов для целей расчета гипотетических молекулярных движений было бесполез-

ным или даже вредным занятием. Этот упрек я не могу признать справедливым. Если бы это было так, тогда выбор темы моего сегодняшнего доклада надо было бы также признать ошибочным, и пусть это обстоятельство послужит оправданием тому, что я здесь еще раз распространился на многократно обсуждавшуюся тему применения гипотез в физике и старался оправдать это применение.

А именно, в качестве предмета моего сегодняшнего доклада я выбрал не развитие физической теории в целом. Несколько лет тому назад я обсуждал этот предмет на собрании немецких естествоиспытателей в Мюнхене, и хотя с тех пор произошло много разных событий, все же должен был бы теперь во многом повториться. К тому же тот, кто сам явно принадлежит к какой-то определенной партии, в меньшей степени способен вполне объективно судить о прочих партиях. Я не собираюсь здесь критиковать их ценность; мой доклад ни в коем случае не должен быть критическим, а только лишь информационным. При этом я убежден в ценности воззрений моих противников и выступаю лишь в целях обороны, когда они стремятся преуменьшить полезность моих воззрений. Но как раз вполне деловой, беспристрастный отчет, вскрывающий взаимосвязь всех мысленных нитей, представляется весьма трудным делом как с точки зрения другого, так и со своей собственной.

Поэтому в качестве конечной цели моего сегодняшнего доклада я выберу даже не кинетическую молекулярную теорию в целом, но еще, сверх того, очень специальное ее ответвление. Я отнюдь не собираюсь отрицать, что это ответвление содержит гипотетические элементы; напротив, я должен его обозначить как картину, смело выходящую за пределы данных чистого наблюдения. И все же я не считаю, что оно не достойно быть изложенным в этом собрании; настолько далеко простирается мое доверие к полезности гипотез, если они представляют в новом свете какие-то особенности наблюдаемых фактов и позволяют показать взаимосвязи между ними с такой наглядностью, которая недоступима никакими другими средствами. Разумеется, мы должны будем все время помнить то обстоятельство, что это гипотезы, способные к дальнейшему развитию и нуждающиеся в нем, от которых нужно будет отказаться тогда (но только тогда!), когда все изображаемые ими взаимосвязи могут быть поняты другим, еще более ясным способом.

К упомянутым мною выше вопросам, которые столь же стары, как и само естествознание, и которые до сих пор не нашли своего решения, относится вопрос о том, непрерывна ли материя, или она состоит из дискретных составных частей (из очень многих, хотя и не бесконечно многих в математическом смысле индивидуумов). Это один из тех трудных вопросов, которые образуют пограничную область между физикой и философией.

Еще несколько десятилетий тому назад естествоиспытатели очень боялись углубляться в обсуждение подобных вопросов. Но как раз данный вопрос представляет для естествознания слишком большую актуальность, чтобы его можно было полностью обойти; но при этом его

нельзя обсуждать, не затрагивая одновременно других, еще более глубоко лежащих вопросов — таких, как вопросы о сущности закона причинности, о материи, силе и т. д. Именно об этих последних вопросах в то время было принято говорить, что естествоиспытателю до них нет дела, и они должны быть целиком отданы в ведение философии. Сегодня все это существенно изменилось; среди естествоиспытателей обнаруживается большое и, по-видимому, правомерное, пристрастие к обсуждению философских предметов. Одно из первых правил естествознания — никогда не верить слепо прибору, с которым работаешь, но всесторонне его проверять. Почему же мы должны слепо доверять природным или исторически развившимся понятиям и мнениям, тем более что имеется достаточно примеров того, как они вводили нас в заблуждение? Но уж если мы стали проверять простейшие элементы, то где же проходит граница между естествознанием и философией, на которой нам следовало бы остановиться?

Я надеюсь, что никто из, возможно, присутствующих здесь философов не обидится на меня и не усмотрит с моей стороны упрека, если я откровенно скажу, что передача этих вопросов философии привела к очень печальному опыту. Философия поразительно мало содействовала прояснению этих вопросов, да она одна со своей односторонней точки зрения была так же неспособна это сделать, как это не может и одно естествознание. Если действительный прогресс здесь вообще возможен, то его можно ожидать лишь в результате взаимодействия обеих наук. Поэтому пусть меня простят, если я, не будучи специалистом, все же затрагиваю эти вопросы; их связь с конечной целью моего доклада оказывается слишком тесной.

Попробуем обратиться за советом к знаменитому мыслителю, на которого я уже раз сослался, а именно к Иммануилу Канту: непрерывна ли материя или она имеет атомистическое строение? Этот вопрос рассматривается им в его антиномиях. По поводу всех собранных там вопросов он утверждает, что строго логически можно равным образом доказать как за, так и против. Можно строго доказать, что делимость материи не имеет границы, а, с другой стороны, идущая до бесконечности делимость противоречит законам логики. Аналогичным образом Кант разъясняет в своих антиномиях, что начало и конец времени, граница пространства столь же немыслимы, как абсолютно бесконечная длительность и абсолютно бесконечная протяженность.

Это далеко не единственный случай, где философское мышление запутывается в противоречиях; напротив, подобные случаи встречаются на каждом шагу. Самые тривиальные вещи оказываются для философии источником неразрешимых загадок. Для объяснения наших восприятий она конструирует понятие материи, а затем находит ее совершенно непригодной для того, чтобы самой иметь восприятия или вызывать восприятия в каком-либо сознании. С безграничным остроумием конструирует она понятия пространства или времени, а затем находит совершенно невозможным, чтобы в этом пространстве находились вещи или чтобы в этом времени происходили события. Она обнаруживает

непреодолимые трудности при рассмотрении соотношения причины действия, тела и души, возможности сознания, короче говоря, во всем в каждом. Наконец, она находит совершенно необъяснимым, что вообще нечто существует, что нечто возникло и может изменяться.

Называть это логикой, как мне кажется, равносильно тому, как если бы некто, желая совершить прогулку по горам, надел такое длинное и изобилующее складками платье, что его ноги непрерывно запутывались и он уже при первых шагах падал на ровном месте. Источником такого рода логики является чрезмерное доверие к так называемым законам мышления. Представляется, правда, несомненным, что мы не могли бы сделать никаких опытных заключений, если бы некоторые определенные формы сочетания восприятий, т. е. мышления, не были врожденными. Если мы хотим называть эти формы законами мышления, то они, разумеется, априорны в той мере, в какой они до всякого опыта наличествуют в нашей душе, или, если нам это больше нравится, в нашем мозгу. Однако ничто не кажется мне менее мотивированным, чем заключение от априорности в этом смысле к абсолютной надежности, к безошибочности. Эти законы мышления образовались на основании тех же законов эволюции, что и оптический механизм глаза, акустический механизм уха, подобное насосу устройство сердца. В ходе развития человечества все нецелесообразное было отброшено, и таким образом возникли те единство и законченность, которые легко можно выдать за безошибочность. Ведь таким же точно образом вызывает наше восхищение совершенство глаза, уха, устройство сердца — без того, однако, чтобы можно было утверждать абсолютное совершенство этих органов. Еще менее могут претендовать на абсолютную безошибочность законы мышления. Они образовались как раз для освоения необходимого для поддержания жизни, практически полезного. Результаты экспериментальных исследований обнаруживают с этим гораздо больше родства, чем испытание орудия мышления. По этим причинам нас не должно удивлять то обстоятельство, что ставшие привычкой формы мышления оказались не очень приспособленными для решения абстрактных, столь удаленных от практического применения проблем философии, причем со времен Фалеса они так и не приспособились к этому. Поэтому философу самое простое кажется самым загадочным и всюду он находит противоречия. Эти противоречия, однако, суть не что иное, как нецелесообразные, неверные отображения в наших мыслях данного нам. В данном самом по себе не может заключаться никаких противоречий. Но как скоро эти противоречия не удастся устранить, мы должны сразу же подвергнуть проверке, расширить и изменить то, что мы называем нашими законами мышления, но что на самом деле есть не что иное, как унаследованные и ставшие привычными представления, оправдавшие себя на протяжении многих тысячелетий для обозначения практических потребностей. Точно так же, как к унаследованным изобретениям, таким, как каток, телега, плуг, уже давно добавилось бесчисленное множество искусственных, созданных вполне сознательно вещей, таким же образом мы должны искусственно и сознательно получить

упорядочить унаследованные представления. Наша задача состоит не в том, чтобы выносить приговор «данному» с высоты судейского кресла наших законов мышления, но скорее в том, чтобы приспособлять к «данному» наши мысли, представления, понятия. Так как мы можем выражать столь сложные соотношения лишь с помощью слов — написанных, произнесенных вслух или сформулированных мысленно, то можно также сказать, что мы должны сочетать слова так, чтобы они во всех случаях наиболее подходящим образом выражали «данное», чтобы установленные между словами взаимосвязи были бы по возможности всецело адекватны взаимосвязям действительного. Если поставить проблему таким образом, то хотя ее наиболее целесообразное решение еще может представлять величайшие трудности, но, во всяком случае, цель, к которой надо стремиться, становится известной и нам не придется спотыкаться о трудности, созданные нами самими.

Много нецелесообразного в привычках и поведении живых существ вызывается тем обстоятельством, что некий образ поведения, который в большинстве случаев оказывался целесообразным, становится настолько привычным, настолько второй природой, что от него уже не могут отказаться и там, где его целесообразность кончается. В этом случае, говорю я, приспособление стреляет мимо мишени. Это особенно часто происходит с привычками мышления, становясь источником кажущихся противоречий между законами мышления и миром, а также и законов мышления между собой.

Так, закономерность процессов природы есть условие всякой познаваемости; поэтому привычка во всех случаях искать причину происходящего становится непреодолимой силой, и мы уже спрашиваем о причине того, почему все имеет причину. Действительно, многие ломали голову над тем, образуют ли причина и действие необходимую связь или же они выражают лишь случайную последовательность; между тем имеет смысл спрашивать лишь о том, всегда ли некоторое специфическое явление связано с определенной группой других явлений, будучи их необходимым следствием, или же в известных обстоятельствах оно может и отсутствовать.

Точно так же нечто называется полезным или ценным, когда оно способствует улучшению жизненных условий одного человека или всего человечества; однако мы будем стрелять мимо мишени, поставив вопрос о ценности жизни как таковой, например если жизнь покажется нам лишенной ценности лишь потому, что она не имеет никакой лежащей вне ее цели. Подобным образом дело обстоит и в том случае, если мы будем тщетно пытаться свести простейшие понятия, на которых все строится, к еще более простым, или стремиться объяснить простейшие фундаментальные законы.

Мы не имеем права выводить природу из наших понятий, но мы должны эти последние приспособлять к первой. Мы не должны думать, что все на свете может быть подразделено соответственно нашим категориям и что может существовать наиболее совершенная классификация. Последняя всегда останется шаткой, приспособленной лишь к

сиюминутным потребностям. Так же и разделение физики на теоретическую и экспериментальную есть следствие разделения применяемых в настоящее время методов на две группы и не будет продолжаться вечно.

Мое теперешнее учение кардинальным образом отличается от того, которое утверждает, что некоторые вопросы лежат за пределами человеческого познания. Согласно последнему учению это обстоятельство свидетельствует об изъяне, о несовершенстве человеческой способности познания, в то время как я принимаю существование этих вопросов, самих этих проблем за обман чувств. При поверхностном размышлении нас, конечно, поражает то обстоятельство, что после того, как мы уже осознали наличие обмана чувств, влечение отыскать ответы на указанные вопросы не прекращается. Привычки мышления оказываются слишком мощными, чтобы мы могли от них освободиться.

Дело обстоит здесь точно таким же образом, как и с обычными обманами чувств, которые продолжают существовать еще и после того, как их причина осознана. Отсюда ощущение ненадежности, недостаточного удовлетворения, которое охватывает естествоиспытателя, когда он философствует. Обманы чувств будут исчезать лишь очень медленно и постепенно, и я считаю одной из главных задач философии показывать и разъяснять нецелесообразность стрельбы мимо мишени наших привычек мышления, а при выборе и сочетании понятий и слов руководствоваться исключительно лишь наиболее целесообразным выражением данного независимо от наших врожденных привычек. Тогда все эти осложнения и противоречия постепенно исчезнут. Нужно ясно представлять себе, что именно в здании наших мыслей служит кирпичами, а что цементным раствором, и тогда нас покинет тягостное ощущение, что наиболее простое оказывается самым необъяснимым, а наиболее тривиальное — самым загадочным. Неправомерные привычки мышления смогут со временем исчезнуть. Доказательством сказанному служит хотя бы то, что сегодня любой образованный человек принимает наличие антиподов, а многие понимают неевклидову геометрию. Поэтому если бы философии удалось создать такую систему, в которой были бы ясно показаны все обсуждавшиеся ранее случаи неправомерной постановки вопросов, в результате чего произошло бы постепенное отмирание привычного стремления к ним, то тогда одним ударом были бы разрешены труднейшие загадки и философия стала бы достойной звания царицы наук.

Хотя наши врожденные законы мышления являются предпосылкой нашего сложного опыта, но они не были таковыми у простейших живых существ. У них они возникали медленно на основе их простого опыта и были унаследованы более высоко организованными существами. Этим объясняется, что в их числе встречаются синтетические суждения, которые были приобретены нашими предками; для нас они являются врожденными, следовательно, априорными. Отсюда вытекает их принуждающая сила, но не их безошибочность.

Когда я говорю, что суждения, например «все должно быть либо красным, либо не красным», проистекают из опыта, я хочу сказать не то, что каждый человек подвергает опытной проверке эту малозначущую истину, но что он знает из своего опыта, что его родители каждую вещь называют либо красной, либо не красной, и подражает им в этом.

Может, пожалуй, показаться, что мы чересчур обстоятельно занимались философскими вопросами, однако мне кажется, что приобретенное нами сейчас мы не могли бы получить более коротким и простым путем, а именно иметь непредвзятое суждение о таких вопросах, как вопрос об атомистическом строении материи. Мы теперь уже не будем ссылаться на закон мышления, согласно которому будто бы не существует грани деления материи. Этот закон мышления уже потерял свою ценность и подобен тому, как если бы наивный человек стал утверждать, что, куда бы он ни пошел по земле, все отвесы будут казаться ему всегда параллельными, а следовательно, не может быть никаких антиподов. Напротив, мы будем, с одной стороны, исходить только из данного, а с другой — при образовании и сочетании наших понятий не считаться ни с чем, кроме стремления получить возможно более адекватное выражение данного.

Что касается первого пункта, то самые разнообразные факты теории теплоты, химии, кристаллографии указывают на то, что во всех по видимости непрерывных телах пространство отнюдь не заполнено материей одинаково и равномерно, но что в нем находится необычайно большое множество отдельных сущностей, молекул и атомов, которые, правда, исключительно малы, однако отнюдь не бесконечно малы в математическом смысле. Их величину можно вычислять с помощью различных, очень несходных методов, причем всегда получается один и тот же результат.

Плодотворность этой мысли снова оправдалась в новейшее время. Все явления, которые наблюдались при исследовании катодных лучей, беккерелевских лучей и т. д., указывают на то, что при этом мы имеем дело с крошечными летящими частичками — электронами. После ожесточенной борьбы эта точка зрения полностью одержала верх над первоначально противостоявшей ей волновой теорией этих явлений. Первая теория не только оказалась гораздо более пригодной для объяснения известных ранее фактов, но она дала также стимул к постановке новых экспериментов и позволила предсказать явления, бывшие до этого неизвестными; тем самым она развилась в атомистическую теорию всего учения об электричестве. Если она будет развиваться и дальше с тем же успехом, с каким она развивалась за последние годы, например если такие явления, как наблюдавшееся Рамзаем превращение эманации радия в гелий, не останутся единичными, то тогда эта теория сулит привести к непредвиденным открытиям относительно природы и свойств атомов. А именно, расчеты показывают, что электроны имеют значительно меньшую величину, чем атомы весомой материи, и сейчас уже все говорят о гипотезе, что атомы построены из многих электронов, и о различных интересных предположениях по поводу характера и способа

этого построения. Слово «атом» не должно в этом случае вводить нас в заблуждение: оно взято нами из старых времен; сегодня уже никаким физик не будет приписывать атомам свойство неделимости.

Однако не эти факты и выведенные из них следствия хочу я повести в бой в данном случае; они неспособны привести к решению вопроса о ограниченной или безграничной делимости материи. Если то, что в химии именуется атомами, мы будем считать составленным из электронов, что помешает нам, в конце концов, представить электроны как продолженные тельца, непрерывно заполненные материей?

Вместо этого будем строго следовать развитым нами ранее философским принципам, т. е. максимально непредвзятым образом подвергать проверке само образование понятий и стремиться к тому, чтобы они оформлялись непротиворечиво и по возможности целесообразно.

И вот тогда выяснится, что мы не можем определить бесконечное иначе, чем как предел все возрастающих конечных величин; по крайней мере до сих пор никто еще не был в состоянии иным образом установить сколько-нибудь постижимое понятие бесконечного. Поэтому, если мы хотим дать словесное описание континуума, мы необходимо должны сначала представить себе большое конечное число частиц, обладающих известными свойствами, и исследовать поведение совокупности таких частиц. Если число этих частиц будет все время увеличиваться, а их величина все время уменьшаться, тогда известные свойства этой совокупности могут приближаться к определенному пределу. Тогда можно будет утверждать, что эти свойства присущи континууму, и, по моему мнению, это есть единственное непротиворечивое определение континуума, обладающего известными свойствами.

Таким образом, вопрос о том, непрерывна ли материя или она имеет атомистическое строение, сводится к вопросу, представляют ли указанные свойства при предположении чрезвычайно большого конечного числа частиц или их предела при неограниченном возрастании этого числа наиболее точным образом наблюдаемые свойства материи. Разумеется, на старый философский вопрос мы тем самым еще не ответим, но, во всяком случае, мы излечимся от стремления решать его нелепым и бесперспективным путем. Мысленный процесс, состоящий в том, что сначала мы исследуем свойства некоторой конечной совокупности, а затем очень сильно увеличиваем число членов этой совокупности, остается в обоих случаях тем же самым; и когда мы, как это часто случается, берем в качестве исходного пункта математизированной физической теории дифференциальные уравнения, то это есть не что иное, как сокращенное выражение в точности того же самого мыслительного процесса с помощью алгебраических знаков.

При всех обстоятельствах члены совокупности, выбираемой нами в качестве образа материальных тел, не могут считаться всегда абсолютно покоящимися, так как тогда вообще не было бы никакого движения; даже в одном и том же теле их нельзя считать относительно покоящимися, потому что иначе мы не смогли бы отдать отчет в том, что происходит в жидкостях. Далее, до сих пор еще не делалось попыток мыслить

их не подчиняющимися общим законам механики. Поэтому для объяснения явлений природы мы выберем совокупность чрезвычайно большого числа очень малых первичных индивидуумов, находящихся в непрерывном движении и подчиненных законам механики. Против этого было выдвинуто одно возражение, каковым можно удобно воспользоваться в качестве исходного пункта тех рассуждений, которые должны будут составить окончательную цель этого доклада. Уравнения механики ни в малейшей степени не меняют своей формы, если в них знак времени будет изменен на обратный. Все чисто механические процессы могут поэтому разрываться в одном смысле совершенно таким же образом, как и в противоположном — в направлении возрастающего времени совершенно так же, как и в направлении убывающего. Однако уже в повседневной жизни мы замечаем, что будущее и прошлое отнюдь не перекрываются столь же полно, как направления направо и налево, и что, напротив, между ними имеется заметное различие.

Более точным образом это различие выражается с помощью так называемого второго начала механической теории теплоты. Это начало утверждает, что если имеется произвольная система тел, предоставленная самой себе и не подвергающаяся воздействию со стороны других тел, всегда можно указать то направление, в котором будет происходить каждое изменение состояния. А именно, можно указать некоторую функцию состояния всех тел, называемую энтропией, которая обладает таким свойством, что любое изменение состояния может происходить лишь в направлении, обуславливающем рост этой функции, так что с течением времени эта функция может только возрастать. Этот закон, разумеется, получен лишь путем абстракции, подобно принципу Галилея; потому что на самом деле никакая система не может быть абсолютно строго изолирована от воздействия всех других систем. Однако, поскольку в сочетании с другими законами он до сих пор давал неизменно правильные результаты, мы считаем его верным — ведь и с принципом Галилея дело обстоит именно таким образом.

Из этого начала следует, что каждая замкнутая система тел должна стремиться к определенному конечному состоянию, в котором энтропия имеет максимальное значение. Удивительным казался вытекавший из этого начала вывод, что мир в целом должен приближаться к такому конечному состоянию, где прекращаются все процессы; однако этот вывод является само собой разумеющимся лишь для того случая, когда мир считается конечным и подчиненным второму началу. Для бесконечного же мира снова возникают обсуждавшиеся выше затруднения мышления, появляющиеся всякий раз, когда бесконечное трактуется не только как предел.

Так как в самих дифференциальных уравнениях механики нет абсолютно ничего, что было бы аналогично второму началу, то механическая интерпретация последнего возможна лишь путем принятия определенных начальных условий. Чтобы найти подходящие для этой цели условия, следует учесть, что для объяснения тел, кажущихся непрерывными, нужно предположить, что любой ряд атомов, или, в более общем

виде, механических индивидуумов должен наличествовать в чрезвычайно большом числе в самых различных начальных состояниях. Для математической трактовки этого предположения была изобретена особая наука, имевшая своей задачей не рассмотрение движения каждой отдельной механической системы, но нахождение свойств комплекса очень многих механических систем. Заслуга приведения этой науки в единую систему, изложения ее в одной объемистой монографии и придания ей характерного имени принадлежит одному из величайших американских мыслителей, а в области чистого абстрактного мышления и чисто теоретических исследований, может быть, величайшему из всех—Уилларду Гиббсу, недавно скончавшемуся профессору Йельского колледжа. Он назвал эту науку статистической механикой. Она распадается на две части. Первая изучает условия, при которых внешне заметные свойства комплекса очень многих механических индивидуумов совсем не меняются, несмотря на оживленное движение самих индивидуумов; эту первую часть мне хочется назвать статистической статикой. Вторая часть производит расчеты медленных изменений этих внешне заметных свойств, когда указанное условие не соблюдается. Она может быть названа статистической динамикой. В отношении далекой перспективы, открывающейся перед нами, когда можно будет думать о применении этой науки к статистике живых существ, человеческого общества, социологии и т. д., мы ограничимся здесь лишь одним намеком.

Детальное изложение этой науки было бы возможно лишь в целой серии лекций с использованием математических формул. Даже если отвлечься от математических трудностей, она не свободна и от трудностей принципиального характера. А именно, она основывается на исчислении вероятностей. Правда, эта отрасль математики столь же точна, как и всякая другая, как скоро задано понятие равной вероятности. Однако это последнее, будучи фундаментальным понятием, не может быть ниоткуда выведено, но должно рассматриваться как данное. Дело обстоит здесь так же, как и с формулами метода наименьших квадратов, которые могут считаться безупречными лишь при определенных допущениях о равной вероятности элементарных ошибок. Именно этими принципиальными трудностями объясняется то обстоятельство, что даже простейший результат статистической статистики — доказательство максвелловского закона распределения скоростей газовых молекул — все еще считается спорным.

Положения статистической механики являются строгими следствиями сделанных допущений, и они останутся всегда справедливыми, как и все хорошо обоснованные математические положения. Но их применение к явлениям природы является прототипом физической гипотезы. Если мы будем исходить из простейших основных допущений о равной вероятности, то для поведения агрегатов, состоящих из очень большого числа индивидуумов, мы получим законы, совершенно аналогичные тем, которые выводятся опытным путем для поведения материального мира. Видимые поступательные и вращательные движения должны будут все больше переходить в невидимое движение мельчайших частичек, т. е. в

тепловое движение. Как выразительно сказал Гельмгольц, упорядоченное движение все больше переходит в неупорядоченное; смесь различных веществ, так же как различных температур, смесь с более или менее оживленным молекулярным движением, должна постепенно выравниваться. То, что эта смесь с самого начала не была совершенной, что мир начал свое существование с некоторого очень маловероятного начального состояния, следует отнести к числу фундаментальных гипотез всей теории, и можно сказать, что причина этого столь же мало известна, как и вообще причина того, почему мир устроен именно так, а не иначе. Впрочем, можно принять еще и другую точку зрения. Состояния очень большой степени разнородности, относительно большие различия температуры согласно этой теории являются не абсолютно невозможными, но лишь крайне невероятными, правда, в непостижимо высокой степени. Поэтому если мы будем представлять себе мир достаточно большим, то тогда согласно самим законам исчисления вероятностей то там, то здесь будут возникать места, по своим размерам сравнимые с нашей галактикой и обладающие совершенно невероятными распределениями состояний. Как при их образовании, так и при их распаде ход времени будет иметь односторонний характер, так что, если в одном из таких мест окажутся мыслящие существа, они должны будут составить о времени совершенно такое же впечатление, какое имеется у нас, хотя ход времени для вселенной в целом отнюдь не будет односторонним. Правда, развернутая здесь теория дерзко выходит за пределы опыта, однако она обладает как раз тем свойством, каким должна обладать любая подобная теория, поскольку она представляет опытные факты в совершенно новом свете, стимулируя дальнейшие размышления и исследования. В противоположность первому началу второе начало оказывается, таким образом, чисто вероятностным положением — точка зрения, высказанная Гиббсом еще в семидесятих годах прошлого века.

Я отнюдь не уклонялся здесь от рассмотрения философских вопросов, будучи убежден, что согласное взаимодействие философии и естествознания даст новую пищу каждой из этих наук, более того, что именно таким путем можно будет прийти к подлинно последовательному выражению мыслей. Когда Шиллер говорил, обращаясь к естествоиспытателям и философам своего времени: «Пусть будет между вами вражда, для союза время еще не наступило», я отнюдь не вступаю с ним в противоречие; я только думаю, что именно теперь настало время для союза

ДОПОЛНЕНИЯ

ДИСКУССИЯ ОБ ОСНОВАНИЯХ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ [1]

Э. П. КАЛВЕРУЭЛЛ [2]

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО УОТСОНОМ БОЛЬЦМАНОВСКОЙ ТЕОРЕМЫ О ПОСТОЯНСТВЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ *

Из рассмотрения доказательства Уотсоном больцмановской H -теоремы (Уотсон. Кинетическая теория газов. 2-е изд., с. 43) видно, что (возможно, благодаря ошибке) приведенное рассуждение зависит от явно абсурдного предположения, а именно, что функция, которая обращается в нуль в начале или в конце столкновения между молекулой, обладающей m степенями свободы, и молекулой, обладающей n степенями свободы, зависит только от координат последней молекулы. Ибо тогда, как он полагает, число молекул с n степенями свободы, импульсы и координаты которых лежат в пределах

$$p_1 \text{ и } p_1 + dp_1, \dots, q_n \text{ и } q_n + dq_n,$$

равно

$$f(p_1 \dots q_n) dp_1 \dots dq_n.$$

Он также определяет столкновение этих молекул с молекулами, обладающими координатами

$$p_1 \dots q_m,$$

условием $q_n = 0$.

Я не знаю доказательства Больцмана, но, так как я думаю, что оно правильно, мне представляется очень трудным понять, как может существовать какое-либо иное доказательство. Единственное физическое свойство, предполагаемое априори в доказательстве Уотсона, это равенство

$$dp_1 \dots dq_n = dp_1' \dots dq_n',$$

а также тот факт, что число молекул вблизи конфигурации $p_1, \dots, q_n$ равно

$$f(p_1 \dots q_n) dp_1 \dots dq_n,$$

следовательно, это рассуждение можно было бы применить к системе,

* *Culverwell E. P.*— *Nature*, 1894, vol. 50, p. 617 (25 октября). Пер. О. В. Кузнецовой.

полученной путем обращения скоростей в тот момент, когда была бы достигнута равновесная конфигурация. Такая система прошла бы весь свой путь в обратном порядке и двигалась бы все дальше и дальше от равновесной конфигурации.

Таким образом, по-видимому, вся концепция доказательства Уотсона была основана на ошибочном представлении о том, что может быть доказано, и можно доказать только следующее: если взять все значения dH/dt , вычисленные для всех конфигураций молекул, приближающихся к равновесной, и для всех конфигураций, удаляющихся от равновесной конфигурации (полученных путем обращения скоростей), и затем их некоторым образом усреднить, то среднее значение dH/dt было бы отрицательным.

Может ли кто-либо сказать точно, что доказывает II-теорема?

Дублин, 25 октября.

Дж. Г. БРИММ [3]

ПРОФ. БОЛЬЦМАН И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Во время дискуссии, вызванной моим выступлением по термодинамике на собрании Британской ассоциации в Оксфорде, профессор Больцман сделал несколько замечаний, которые могут быть истолкованы несколько иначе по сравнению с тем, на чем он, без сомнения, настаивал. Ввиду отсутствия дословного стенографического отчета о дискуссии невозможно, конечно, буквально восстановить его слова, но я уверен, что проф. Больцман был бы чрезвычайно удивлен, услышав, что сейчас широко распространено и цитируется как его авторитетное утверждение положение, что кинетическая теория газов не что иное, как чисто математическое исследование, результаты которого не согласуются с физическими явлениями, короче говоря, является не более чем бесплодной математической игрушкой.

Возможно ли, чтобы такой компетентный физик мог посвятить так много лет развитию теории и продолжал бы работать над ней и теперь, если он рассматривает ее в таком свете? Я утверждаю на основании нескольких бесед с ним как во время, так и по окончании заседания Британской ассоциации, что его воззрения не столь несемантичны, как желали бы утверждать оппоненты кинетической теории.

Это утверждение было сделано при ответе на вопрос о том, как предсказываемые теорией значения отношений удельных теплосмкостей газов согласуются с результатами экспериментов. Как я понял, проф. Больцман отвечал, что в своих исследованиях он рассматривает вопрос с чисто математической точки зрения, но что величины, которые он получает, считая молекулы газа твердыми телами (а именно: 1,6—для гладких шаров, 1,4—для гладких твердых тел вращения и 1,3—для твердых тел любой другой формы), в общем очень хорошо согласуются с

* *Bryan G. H.* — *Nature*, 1894, vol. 51, p. 31. Пер. О. В. Кузнецовой

экспериментом. В этом отношении кинетическая теория оказывается в таком же положении, как и любая другая теория математической физики.

Свидетельство в пользу фундаментальных предположений любой теории неизбежно основывается на согласии или желании получить согласие выводов с экспериментом с учетом соответствующих допущений, обусловленных тем, что условия, налагаемые математическими трудностями при теоретическом исследовании, обязательно отличаются от условий, присущих природе. Здесь мне достаточно сослаться на статью проф. Больцмана «О природе молекул газа» (*Über die Natur der Gasmolekülen.*— *Sitzungsber. Wien. Akad.*, 1876, Bd. 74, S. 553), содержащую более детальное изложение его взглядов по вопросу об удельных теплоемкостях. Возражение, которое рассматривается некоторыми как наиболее антагонистическое по отношению к кинетической теории, заключается в том, что кинетическая теория не в состоянии объяснить спектры газов. Но разве она должна это делать? Если свечение газов обуславливается колебаниями атомов в молекулах, то, естественно, должны возникать трудности, если молекулы считаются твердыми телами; но тогда по этой гипотезе газ, состоящий из одноатомных молекул, совсем не должен обладать никакими оптическими свойствами. Мне кажется, что электромагнитная теория света полностью освобождает кинетическую теорию от бремени, которое ей навязывали ее оппоненты, так как если, например, мы считаем молекулы газа идеально проводящими твердыми сферами, сфероидами или другими телами, движущимися в диэлектрическом «вакууме» (т. е. в пространстве, лишенном обычной материи), то мы были бы в состоянии рассчитать спектры с помощью электромагнитных колебаний, определяемых поверхностными гармониками различных порядков, не вступая в противоречия с предположениями, требуемыми для объяснения удельных теплот газов.

Однако имеются еще и другие вопросы, и я был бы рад, если окажется возможным, видеть продолжение блестящей дискуссии в Оксфорде, на которой бы обсуждались эти вопросы.

Кембридж, 23 октября 1894 г.

С. Г. БЭРБЕРИ [4]

МИНИМУМ-ФУНКЦИЯ БОЛЬЦМАНА *

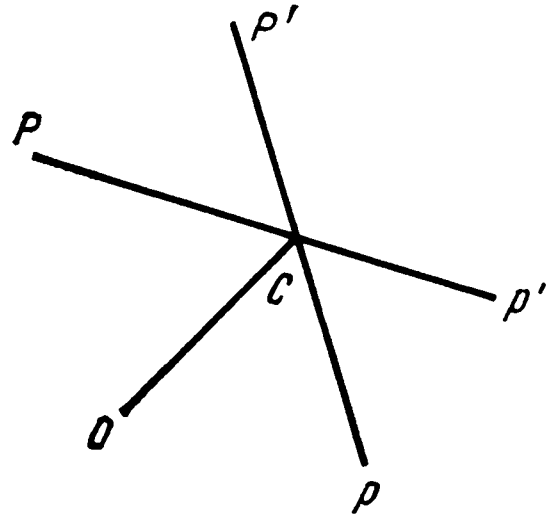
Калверуэлл в своем письме в «Nature» от 25 октября поднимает вопрос о существовании минимум-функции Больцмана и спрашивает, может ли кто-нибудь сказать, что же на самом деле доказывает *H*-теорема?

Так как я несколько раз использовал эту теорему, я могу позволить себе высказаться в ее защиту. Я попытаюсь ответить на этот вопрос Калверуэлла на простом примере одинаковых упругих сфер. Если я смогу

* *Burbury C. H.*— *Nature*, 1894, vol. 51, p. 78. Пер. О. В. Кузнецовой.

сделать это, то, вероятно, нетрудно будет обобщить результат.

Пусть на рисунке V или OC обозначает скорость центра тяжести двух упругих сфер, каждая диаметром c . Пусть R — половина их относительной скорости. Если описать сферическую поверхность радиусом R с центром в C и если Pp' — какой-либо диаметр этой сферы, тогда OP и Op — скорости этих двух сфер.



Обозначим через FdS — число сфер в единице объема, скорости которых представляются линиями, проведенными из O в точки, расположенные внутри элемента поверхности dS в окрестности точки P . Обозначим через $f'dS'$ соответствующее число для элемента dS' в окрестности p . Тогда $Ff'dS$ — число пар, относительная скорость которых R попадает внутрь конуса dS , построенного вокруг PCp как оси. Пусть $P'C'p'$ — любой другой диаметр, а $F'dS'$, $f'dS'$ — соответствующее число шаров со скоростями OP' и Op' .

Если происходит соударение двух шаров, имеющих предположенную относительную скорость, то меняется только их положение, причем это положение будет зависеть от координат точки столкновения, т. е. точки, в которой линия, параллельная относительной скорости, проведенная через центр одного шара, пересекает круг радиуса c , с центром в центре другого шара. Если координаты точки соударения выбираются случайным образом, то выполняется следующее условие: каково бы ни было направление R до соударения, после соударения все направления равновероятны. Назовем это условием A [5].

Теперь предположим, что условие A выполнено, и рассмотрим все соударения пар шаров с различными V и R .

Число пар, которые после соударения оказываются принадлежащими к классу $Ff'dS$ при выполнении упомянутого выше предположения, равняется

$$\frac{dS}{4\pi} \iint F'f'dS'.$$

Но до соударения это число равно $Ff'dS$. Следовательно, в результате столкновения оно возрастает на

$$dS \left(\frac{\iint F'f'dS'}{4\pi} - Ff \right),$$

что равно

$$\frac{dS}{4\pi} \iint (F'f' - Ff) dS',$$

где Ff при интегрировании полагается постоянной.

Следовательно,

$$\frac{dF}{dt} = \frac{df}{dt} = \frac{\pi c^2 R}{4\pi} \iint (F'f' - Ff) dS',$$

и если

$$H = \iint (f \log f - 1) dS,$$

то

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{\pi c^2 R}{4\pi} \iint dS \iint (F'f' - Ff) \log (Ff) dS' = \\ &= \frac{\pi c^2 R}{4\pi} \iiint dS dS' (F'f' - Ff) \log (Ff) = \\ &= \frac{\pi c^2 R}{4\pi} \iiint dS dS' (Ff - F'f') \log (F'f') = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\pi c^2 R}{4\pi} \iint (F'f' - Ff) \log \frac{Ff}{F'f'} dS dS' \end{aligned}$$

из-за симметрии; что либо отрицательно, либо равно нулю. Это справедливо для всех значений V и R и, следовательно, для всей системы в целом.

Таким образом, мы доказали, что при выполнении условия A , если все направления относительной скорости при заданной V теперь не равновероятны, то в результате соударений H уменьшается.

Насколько я понимаю, можно было бы возразить, что если обратить все скорости после соударения, то система проделает тот же путь в обратном направлении, при этом H будет возрастать, что кажется противоречащим только что доказанному.

Возражение неверно, так как при обращении движения условие A не выполняется. Доказательство не неверно, но неприменимо, если не выполняется условие, на котором оно основано.

Возможно, кто-нибудь скажет, что этим объяснением я спасаю математику, жертвуя значением теоремы, что я должен (и это следовало бы сказать) допустить, что в конце концов имеет место столько же случаев, когда H возрастает, сколько и когда H убывает. Я думаю, ответ на это мог бы заключаться в том, что любая реальная материальная система возмущается извне, и в результате этих возмущений, действующих случайным образом, возникает именно такое распределение координат, которое обуславливает уменьшение H . Таким образом, имеется общая тенденция уменьшения H , хотя в отдельных случаях возможно возрастание H <...>

12 ноября 1894 г.

Э П КАЛВЕРУЭЛЛ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Я не могу полностью согласиться с тем, как запечатлелась в воспоминаниях Бриана дискуссия на Термодинамических чтениях в Оксфорде. Насколько я помню, замечание проф. Больцмана касалось не специального вопроса об удельных теплотах газов, но являлось ответом на очень резкое в общем нападение проф. Фитцджеральда, который просто заявил, что из спектров газов и других рассуждений делается очевидным, что энергия не может быть равномерно распределена по всем степеням свободы, и в связи с этим он хотел бы узнать у проф. Больцмана, какие предположения делаются действительными в тех случаях, когда теория оказывается неприменимой. Почему, если справедлив метод обобщенных координат д-ра Уотсона, нельзя применить закон Максвелла-Больцмана к эфиру, Солнечной системе и Вселенной в целом, так чтобы средняя кинетическая энергия каждой степени свободы во Вселенной была бы одна и та же? Он настаивал, что хотел бы знать, какие предположения несправедливы, когда теория оказывается несостоятельной.

Взяв слово после того, как выступили другие докладчики, проф. Больцман занял совершенно логичную позицию. Он сказал, что теория в том виде, как он ее создал, представляла собой математическую теорему, часть чистой математики, и что дело физиков — решать, в какой мере она применима к газам, что причина любого несоответствия между теорией и фактами является тайной, как сказал лорд Солсбери [6].

Подобная позиция кажется неопровержимой, правда, она может, на мой взгляд, привести к неправильному представлению о том, что будто бы проф. Больцман допускал, что его работа не только относится к области чистой математики, но что она представляет собой не более чем просто теорему, не позволяющую надеяться, что какие-либо дальнейшие ее модификации смогут привести к более близкому согласию теории с фактами. Если такое впечатление создалось за границей, то м-р Бриан сделал доброе дело, обратив внимание на этот вопрос.

По-видимому, много трудностей связано с предположением (сделанным Лармором [7] в Оксфорде и повторенным в письме Бриана), что спектры газов не следует объяснять с помощью закона Больцмана, так как они обуславливаются не колебаниями молекул, а колебаниями эфира, возбуждаемыми молекулами. Действительно, если это так, то молекулы нельзя рассматривать как независимые системы, и обобщенные координаты Уотсона должны включать так же и координаты эфира, и закон Максвелла-Больцмана следует считать применимым к материи и эфиру, что, впрочем, кажется, не разрешит создавшейся трудности.

10 ноября 1894 г.

* *Culverwell E P* — *Nature*, 1894, vol 51, p 78 Пер. О. В. Кузнецовой.

Г. У. УОТСОН [8]

МИНИМУМ-ТЕОРЕМА БОЛЬЦМАНА *

Письмо м-ра Калверуэлла от 25 октября заслуживало значительно более быстрого ответа. То, что этого не произошло, объясняется чисто случайными обстоятельствами, о которых я очень сожалею.

В этом письме м-р Калверуэлл критикует мою трактовку известной теоремы Больцмана, касающейся свойств H -функции, на следующих основаниях:

1. Выбор обобщенных координат. Он видит трудности в моем выборе координат $Q_1, Q_2, \dots, Q_m, q_1, q_2, \dots, q_n$ (где $q_n = a$ определяет соударение или столкновение) при изучении соударения (или столкновения) между двумя системами молекул с m и n степенями свободы соответственно. Но если требуемое число степеней свободы обеспечено, то выбор независимых переменных вполне произволен. Мне самому (возможно, слишком поспешно) показалось это самоочевидным, но, как бы то ни было, м-р Дж. Х. Бриан в исчерпывающем докладе, представленном им в августе Британской ассоциации [9], обосновал это утверждение. Возьмем, например, наборы плоских круглых дисков, движущихся друг относительно друга на плоскости: здесь каждая пара дисков составляет материальную систему, положение которой полностью определяется (если предположить, что ориентация каждого отдельного диска несущественна) следующими четырьмя переменными: двумя координатами центра одного из дисков пары, расстоянием ρ между их центрами и углом наклона линии, соединяющей центры, к фиксированной прямой на плоскости; здесь третья переменная ρ выступает в роли q_n моей теоремы.

2. М-р Калверуэлл настаивает на том, что общая теорема Больцмана (dH/dt всегда меньше нуля, за исключением случая, когда $Ff = F'f'$, или H принимает минимальное значение при одном и только одном распределении) не может быть верна, так как если вначале система имела конфигурацию (P, Q) , а по прошествии времени t перешла в конфигурацию (p, q) и при этом в этих двух конфигурациях вычисляется определенный интеграл H , то согласно этой теореме второе значение H должно быть меньше первого, т. е. $H_t < H_0$, откуда по этой же самой теореме следует, что если в момент времени t обратить все компоненты скорости, то H_{2t} должна быть меньше H_t , и это я без сомнения утверждаю. Но м-р Калверуэлл настаивает, что такое утверждение явно неверно, так как в конце второго интервала t система должна вернуться в исходное положение, и что, следовательно, H_{2t} должна быть такой же, что и H_0 , — против такого утверждения я возражаю.

Несомненно, если материальная система в поле любых консервативных сил, начав двигаться из любого начального положения с любыми начальными скоростями, оказывается по истечении времени t в другом

* Watson H. W.— Nature, 1894, vol. 51, p. 105. Пер. О. В. Кузнецовой.

положении и с другими скоростями, а затем все скорости обращаются, то правильно предположить, что по истечении следующего интервала времени t она окажется в начальном положении, причем все компоненты скорости будут обращены, но нельзя утверждать а priori, а нужно еще доказать, что H_{2t} равняется H_0 ; единственным утверждением, которым можно воспользоваться при этом, является теорема Больцмана, утверждающая, что H_{2t} будет меньше H_t и, следовательно, меньше, H_0 .

В заключение м-р Калверуэлл несколько пессимистично спрашивает, может ли кто-нибудь указать, в чем польза H -функции и что же доказывалось с ее помощью.

Я уже говорил во втором издании моей книги, что эту теорему я не установил и поэтому я не могу дать на этот вопрос авторитетный ответ, но я думаю, что эта теорема может прояснить одну очевидную трудность. Без этой теоремы мы могли бы доказать, что если $F(p, q)$ — такая функция координат и импульсов молекулы, что при отсутствии соударений этой молекулы с другими молекулами F останется постоянной во все времена, то вид функции F , удовлетворяющий условию $Ff = F'f'$, должен обуславливать *неизменный закон* распределения $\int F(p, q) dp dq$; следовательно, если мы можем доказать, что функция $F(p, q)$ с необходимостью должна иметь вид $F(E)$ (E — сумма потенциальной и кинетической энергии), то экспоненциальный закон распределения $e^{-\lambda E}$ — действительно *неизменный закон* (при учете только бинарных столкновений), но без этой теоремы мы не можем доказать, что $Ff = F'f'$ — *необходимое* и достаточное условие, потому что мы не можем быть уверены в том, что при переходе от состояния (pq) к состоянию $(p'q')$ и наоборот обеспечивается точная компенсация в случае *каждого отдельного* столкновения. Следовательно, H -теорема снимает этот элемент неопределенности и сводит вопрос к неопределенности ограничения $F(E)$, так как теорема доказывает, что если Ff не равняется $F'f'$ для *каждой* пары сталкивающихся молекул, то H и, следовательно, F и f должны быть функциями времени. За недостатком места сейчас я не буду рассматривать вопрос об ограничении $F(E)$.

Э П КАЛВЕРУЭЛЛ

ПИСЬМО В «NATURE» *

Если быть точным, я поставил под сомнение не минимум-теорему Больцмана, как показалось Бэрбери, а только соответствующие страницы «Кинетической теории газов» Уотсона. В самом деле я сказал, что, хотя я не видел доказательства Больцмана, я полагаю, что оно правильное.

Из письма Бэрбери явствует, что для того чтобы доказать теорему даже для простого случая совершенно твердых и упругих шаров, прежде всего необходимо сделать предположение, что среднее состояние уже

* Culverwell E P — Nature, 1894, vol. 51, p. 105. Пер. О. В. Кузнецовой.

достигнуто и, конечно, априорное рассуждение в моем письме неприменимо к такой теореме. Письмо Бэрбери как раз такого рода, как я и надеялся получить, и если он смог бы сказать, каким предположением в обобщенной системе следует заменить предположение о равномерном распределении скоростей по различным направлениям для систем твердых шаров, он разъяснил бы все затруднения. К сожалению, имеет дело только с неизменным состоянием, т. е. таким случаем, когда закон ошибок известен из других соображений.

Хочу заметить, что Бриан в своем докладе на собрании Британской ассоциации некритически цитирует то место из доказательства Уотсона на которое я указал как на ошибочное.

Дублин, 24 ноября 1894 г.

Дж. Г. БРИАН

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Я должен поблагодарить м-ра Калверуэлла за его ответ на мое письмо, касающееся дискуссии в Оксфорде. Говоря его собственными словами (его ответ Бэрбери), письмо Калверуэлла «как раз такого рода, как я надеялся получить», так как я был не в состоянии воспроизвести точный смысл «нападок» проф. Фитцджеральда. Хотя проф. Больцман не пытался ответить на возражения проф. Фитцджеральда [¹⁰] за короткое время, оставшееся после того, как другие докладчики выступили, после дебатов он несколько раз говорил, что этот вопрос до сих пор остался не разъясненным удовлетворительным образом. Когда я готовил свой доклад, передо мной отчетливо встал вопрос о спектрах газов, но, так как доклад должен был быть главным образом отчетом о реально сделанной работе, я сознательно отказался от высказывания своих взглядов на предмет, составляющий малую часть доклада. Однако я часто говорил о единственности закона Максвелла — Больцмана. Надеюсь, если возможно, отыскать путь к объяснению противоречий, упомянутых проф. Фитцджеральдом, мне хотелось бы сейчас попытаться ответить на некоторые его возражения.

Как отмечает Калверуэлл, проф. Фитцджеральд спрашивает, почему закон Больцмана — Максвелла неприменим к эфиру, Солнечной системе и ко Вселенной в целом. Обратимся сначала к Солнечной системе.

Закон очевидно неприменим к отдельной системе (как я указал в своем отчете и надеюсь окончательно доказать еще более коротким путем). Для того чтобы применить его, проф. Фитцджеральд должен был бы взять бесконечно большое число солнечных систем, каждая из которых состоит из одинаково устроенных планет, однако различающихся по состояниям движения. Закон утверждает, что если в какой-либо момент координаты и импульсы различных систем распределены в соответствии с законом Больцмана — Максвелла (т. е. с частотой, пропорциональной e^{-hE}), то они будут распределены так же и в любой последую-

* *Bryan G. H.* — *Nature*, 1894, vol. 51, p. 152. Пер. О. В. Кузнецовой.

щий момент. Если бы между отдельными солнечными системами отсутствовало взаимодействие, то это распределение не было бы единственным неизменным распределением и нельзя было бы предположить стремление к такому распределению. Однако если различные солнечные системы случайным образом сталкиваются или соударяются так, что будет иметь место перенос энергии между любыми координатами одной из систем и любыми координатами любой другой системы, то, вероятно, распределение Больцмана — Максвелла было бы единственным и можно было бы предположить, что такое распределение является окончательным результатом большого числа столкновений. Разве проф. Фитцджеральд не согласен с этим?

Замечу, что проф. Фитцджеральд утверждает, как подчеркивает Калверуэлл, что при исследовании эфира надо учитывать координаты и импульсы и эфира и молекул. Но здесь я согласен с проф. Больцманом, что *onus probandi*¹ лежит на физиках. Если бы они дали нам ясную и определенную формулировку, что такое координаты и импульсы эфира и как осуществляется перенос энергии между ними и координатами и импульсами молекул, и если бы они показали, что закон Больцмана — Максвелла нарушается при условиях, при которых доказывается его единственность, то «дело можно было бы передать в суд».

Сейчас все, что мы можем утверждать, это если «координаты и импульсы эфира» удовлетворяют определяющим соотношениям, подобным тем, которые доказываются на с. 22 книги д-ра Уотсона, то распределение Больцмана — Максвелла, коль скоро оно однажды установилось, будет неизменным при отсутствии возмущающих влияний. Однако исследуемый случай (см. мой Отчет, § 45, с. iii), когда молекулы считаются гладкими, твердыми и обладающими осевой симметрией, является собой пример, когда закон равномерного распределения энергии распространяется не на все координаты системы, так как угловая скорость каждой молекулы относительно оси симметрии является постоянной и не зависит от соударений и, следовательно, не зависит от закона Больцмана — Максвелла. Почему бы подобное объяснение нельзя было применить к эфиру? Во всяком случае, эту гипотезу поддержал проф. Оливер Лодж во время встречи в Ноттингеме на собрании Британской ассоциации (Nottingham Rep., p. 688).

Кембридж, 30 ноября 1894 г.

Дж ЛАРМОР

ПИСЬМО В «NATURE» *

Мне кажется, что трудности, выявившиеся в результате недавней критики максвелловского закона распределения энергии в теории газов, а также критики больцмановской минимум-теоремы на основании рассмотрения эффекта полного обращения движения, поддаются непосред-

¹ Бремя доказательства (лат.).

* *Larmor J* — *Nature*, 1894, vol. 51, p. 152. Пер О В Кузнецовой

ственному объяснению; какие бы слабые места ни имела теория, они лежат в других направлениях. Действительно, если бы это было не так, то подобным образом можно было бы критиковать второе начало термодинамики.

Обсуждаемая теорема утверждает, что существует положительная функция, описывающая группу молекул, которая, если молекулы пришли в равновесное состояние, обнаруживает в среднем на очень большом числе конфигураций устойчивую тенденцию к убыванию, что равновесное состояние Максвелл — Больцмана — это такое, при котором эта функция достигает своего минимума; и, следовательно, это единственное равновесное состояние; однако следует иметь в виду, что это утверждение справедливо только в среднем для очень большого числа событий, когда при столкновениях сохраняется только энергия, и что могут существовать исключительные случаи, правда, сравнительно очень немногочисленные, когда, во всяком случае временно, имеет место противоположная тенденция.

Максвелл и Гельмгольц указали такой исключительный случай, действительно очень поразительный, когда движение системы в некотором состоянии точно обращается, так что она проходит свою траекторию в обратном порядке, и обращенная система развивается в направлении, противоположном тому, которое ведет к равновесному состоянию. Даже было сделано предположение, на первый взгляд правдоподобное, что существует столько же случаев такого обращенного движения, как и прямого движения, и если это действительно так, тогда несомненно возникли бы трудности с теоремой распределения. Однако в таком предположении кроется ошибка, на что действительно позволяют нам надеяться другие доказательства простых случаев теоремы распределения. Рассмотрим случай, когда вначале в системе имеет место произвольное распределение скоростей и конфигураций, и пусть с течением времени она приходит к какому-то конечному состоянию. Предположим, что в конце этого времени все ее скорости обращены; система пройдет путь к начальному состоянию, но когда она достигнет его, она, по-видимому, будет продолжать двигаться к конечному состоянию по другой траектории, так как больше ничто не обуславливает рассчитанное поведение. Таким образом, в траектории обращенной системы было бы только временное отклонение, и, далее, если естественное стремление к равновесному состоянию было вообще быстрым, то это отклонение будет ощутимым только в течение краткого времени, в остальное время обращенное движение будет соответствовать почти равновесному состоянию. Правда, если бы была обращена вся Вселенная, то отклонение было бы постоянным, но в таком случае вся Вселенная была бы перманентно диссипативной системой и не могло бы быть и речи о достижении равновесного состояния в доступное измерению время. Для конечной системы, подобной газу, заключенному в твердую оболочку, ситуация была бы иной.

Таким образом, даже если бы эти обращенные состояния составляли половину всех возможных состояний, то и тогда с преобладающей ве-

роятностью система приходила бы к конечному состоянию. Но разве такие обращенные состояния составляют половину всех состояний? Такое состояние характеризуется тем, что оно получается из совершенно случайного начального распределения в процессе изменения в направлении к какому то бы ни было равновесному конечному состоянию, и чем больше рассматриваемое время, тем вероятнее это направление. Тогда похоже, что число конфигураций, которые могут возвратиться по пройденному пути в течение ощутимого времени, значительно более ограничено, чем полное число возможных конфигураций, и что они просто исключения, которые не нарушают правила. Ибо, конечно, теорема в среднем, выводимая из очень большого числа случаев, не нарушается сравнительно небольшим числом оттеняющих ее случаев, которые значительно отклоняются от среднего.

Кембридж, 4 декабря, 1894 г

С Г БЭРБЕРН

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Я хотел бы спросить м-ра Калверуэлла, что он имеет в виду, говоря о «других соображениях», из которых мы знаем, что в системе упругих шаров закон ошибок дает единственное неизменное состояние.

Я попытаюсь доказать теорему *H*-теоремы, которое я дал для случая упругих шаров, распространить хотя и не на совершенно общий случай, но все же на более общий.

Пусть $x, y, z, q_1, \dots, q_{n-3}$ являются координатами молекулы, определяющими ее положение в пространстве, а $p_1, \dots, p_n$ — импульсами. Различные значения одних и тех же переменных обозначим через P, Q или, если потребуется, штрихованными буквами $p', P', \dots$ и т. д. Число молекул в единице объема, для которых значения переменных p и q лежат в указанных пределах, есть $\int dp dq$, где f — функция p и q , не зависящая от x, y, z .

Число пар молекул, из которых одна молекула находится в состоянии P', Q' (т. е. значения переменных которой лежат в пределах P', Q'), а другая находится в состоянии p', q' (т. е. значения переменных лежат в пределах p', q') — равняется

$$F'f'dP'dQ'dp'dq'.$$

Каждая молекула имеет центр тяжести. Вокруг этой точки как вокруг центра можно описать сферу так, что если центр тяжести другой молекулы окажется на этой сфере или вне ее, то между молекулами не возникает никакой заметной силы. Пусть наименьший радиус такой сферы равен a . Тогда, если центр одной молекулы находится на сфере радиуса a , описанной вокруг другой молекулы, то столкновение между молекулами или начинается, или уже заканчивается.

* *Burbury S. H.* — *Nature*, 1894, vol. 51, p. 175. Пер. О. В. Кузнецовой.

Теперь предположим, что происходит столкновение между парой молекул, одна из которых находится в состоянии P', Q' , а другая в состоянии p', q' . В результате столкновения переменные $P' \dots q'$ примут новые значения, но какие именно (если до столкновения это были значения $P'Q'p'q'$), зависит от двух координат $\theta'\Phi'$, определяющих положение центра одной из двух молекул на a -сфере, описанной вокруг центра другой в начале столкновения.

Так как при движении центра одной молекулы по поверхности этой сферы не совершается никакой работы, то очевидно, что «сортирующие демоны» могут сделать результат соударения, какой пожелают.

Предположим, что если эти сферические координаты лежат в пределах θ' и $\theta' + d\theta'$, Φ' и $\Phi' + d\Phi'$, то после соударения переменные будут лежать в пределах $P, P + dP$ и т. д., т. е. состояние пары будет Pq , а $\theta'\Phi'$ должны перейти в $\theta \dots \theta + d\theta$ и $\Phi \dots \Phi + d\Phi$.

Теперь я сделаю предположение (условие А), что координаты $\theta'\Phi'$ выбраны случайно, безотносительно к переменным $p'q'$; если это так, то вероятность того, что при заданных до столкновения $p'q'$ после столкновения пара молекул будет в состоянии $Pq\theta\Phi$, равна $d\theta'd\Phi'/4\pi$.

Но число пар, находящихся теперь в состоянии $P'q'$, равно

$$F'f'dP' \dots dq'.$$

И, следовательно, число пар, которые после столкновения перейдут из состояния $P'q'$ в состояние $Pq\theta\Phi$, будет

$$F'f'dP'dQ'dp'dq' \frac{d\theta'd\Phi'}{4\pi},$$

что равняется

$$\frac{1}{4\pi} dPdQdpdq d\theta d\Phi F'f'.$$

Пусть теперь $P' \dots q'$ пройдут через все значения, такие, что при надлежащем выборе θ' и Φ' после столкновения они приняли бы заданные значения $P, P + dP \dots q, q + dq$. Конечные значения θ и Φ будут различными, но все эти возможные значения должны получаться из таких значений, через которые проходят $P' \dots q'$, т. е. таким образом мы получим полное число пар, которые после соударения оказываются в состоянии $P \dots q$ независимо от того, в каком состоянии они были до столкновения. А именно, это число равно

$$dPdQdpdq \frac{\int \int F'f' dP' dQ' dp' dq'}{\int \int dP' dQ' dp' dq'}.$$

Но число пар, находящихся в состоянии $P \dots q$, теперь равняется

$$dPdQdpdq Ff.$$

Таким образом, в результате столкновения оно возрастает на величину, пропорциональную

$$dPdQdpdq \int \int (F'f' - Ff) dP' dQ' dp' dq'.$$

Далее, благодаря работам Больцмана и Уотсона, доказательство проводится просто, и нет необходимости повторять, что dH/dt или отрицательно, или нуль.

Я предложил условие А. Я не говорю, что это единственное условие, отвечающее цели. Но оно достаточное. И я думаю, что это наиболее полезное предположение, потому что предполагаемое распределение координат как раз такое, какое будет стремиться создать любое возмущение, действующее на систему извне.

В такой форме доказательство не допускает возражения, что при обращении скоростей мы можем доказать два взаимно противоположных утверждения.

О, если бы теперь мой друг мог написать книгу и указать относительно этих предположений, какие из них более чем необходимы, а какие менее чем достаточны.

5 декабря 1894 г.

Р. С. Д-р Лармор описывает обращенные движения как «исключения, которые не нарушают правила». Я хотел бы использовать афоризм „*Exseptio probat regulam*”¹ в несколько другом смысле. Это исключения, которые способствуют доказательству правила. Они заставляют вас аккуратно определять пределы, внутри которых выполняется правило. Когда это будет сделано для больцмановского закона (если только это уже не сделано), тогда надо будет рассмотреть, насколько случаи, описываемые законом, важнее тех, которые не подчиняются ему.

15 декабря 1894 г.

Дж. Г. БРИАН

ПИСЬМО В «NATURE» *

Можно не заметить, что в доказательстве Уотсона больцмановской минимум-теоремы содержится некое предположение, но если на каждой стадии доказательства Калверуэлл будет вводить тест об обращении движения, он сразу столкнется с этим предположением. В своей книге на с. 43 вверху Уотсон говорит:

«Следовательно, выражение

$$F \int dP_1 \dots dq_{n-1} dq_n$$

есть число пар молекул, одна из которых переходит в единицу времени из состояния $P, P+dP, \dots, q, q+dq$ в состояние $P', P'+dP' \dots q', q'+dq'$; при этом q_n в $\int$ полагается равным нулю».

Теперь в соответствии с предположением Калверуэлла обратим движение каждой молекулы. Для удобства обозначим одно из этих состояний нештрихованными буквами, а другое — штрихованными; мы предпо-

¹ Исключение подтверждает правило (лат.)

* *Bryan G. H* — *Nature*, 1894, vol. 51, p. 176. Пер. О. В. Кузнецовой.

лагаем, таким образом, что выражение

$$F \int dP_1 \dots dq_{n-1} \dot{q}_n$$

(равное также

$$F \int dP_2' \dots dq'_{n-1} \dot{q}_n'),$$

но не равное

$$F' \int dP_1' \dots dq'_{n-1} \dot{q}_n')$$

представляет собой число пар молекул, снова переходящих из состояния, обозначенного штрихованными буквами, в состояние, обозначенное нештрихованными, и это число зависит от частот распределения F и F' , которое устанавливается среди молекул после того, как произошло столкновение.

Если сделать это предположение, то, несомненно, мы будем иметь случай, когда H стремится к максимуму, а не к минимуму; и если Калверуэлл наделит свои молекулы даром предусмотрительности и предвидения их будущего состояния, что обеспечило бы им возможность регулировать их движение в соответствии с предполагаемым законом, тогда доказательство Уотсона, а в действительности и любое доказательство неизбежно обретет почву. Но если движение молекул предоставляется своему естественному течению и они не обладают никакой спецификой, то можно сделать единственное разумное утверждение, что число пар, переходящих в единицу времени из состояния, обозначенного штрихованными буквами, в состояние, обозначенными нештрихованными, равняется

$$F' \int dp_1' \dots dp'_{n-1} \dot{q}_n';$$

в действительности это предположение и сделано Уотсоном, который в нескольких следующих строках доказывает, что H стремится к минимуму.

В таком случае в возражении Калверуэлла показано только, что возможно представить себе молекулы газа, которые не будут описываться распределением Максвелла — Больцмана. Практически, однако, невозможно представить, чтобы движения молекул были обращены с такой точностью, которая дала бы им возможность пройти в обратном направлении все стадии за несколько соударений; подобно тому как если бы мы попытались разместить на бильярдном столе по прямой линии на расстоянии фута или двух друг от друга несколько бильярдных шаров, то мы видели бы, что если шаров достаточно много, то невозможно запустить первый шар с такой точностью, чтобы каждый шар ударял следующий за ним.

Вопрос о выборе координат так полно рассмотрен Уотсоном, что нет необходимости говорить об этом еще раз. Но если Калверуэлл желает этого, то он может перейти от выбранных Уотсоном переменных $Q_1, \dots, q_n$, определяющих положение пар молекул, к любым другим, оговарив, что вместо $P_1, \dots, p_n$ он работает с соответствующими обобщенными импульсами, и он легко мог бы выбрать одну из его новых переменных так, чтобы она исчезала при соударении.

Я думаю, что статья Лоренца (Sitzungsber. Wien. Akad., 1887, S. 115) содержит полный список предположений, лежащих в основе доказательства минимума-теоремы.

Кембридж, 5 декабря 1894 г.

Дж Ф ФИТЦДЖЕРАЛЬД

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Я не думаю, что те, кто слышал, как я задавал на Британской ассоциации вопросы, касающиеся кинетической теории газов, точно поняли мои затруднения. Такие вопросы могли возникнуть у любого слушателя и, следовательно, могут представлять общий интерес. Так как на некоторые из них едва ли даны удовлетворительные ответы, то стоит потраченного времени занять такую наблюдательную позицию, как это делаю я.

Прежде всего рассматриваются трудности, связанные с обратимостью и с числом возможных путей, которыми система могла бы проходить по обращенной траектории так, чтобы достичь заданного начального состояния. Я думаю, что полный ответ на это дал Лармор в своем письме. Насколько я помню, мы с Калверуэллом были обоюдно удовлетворены такого рода объяснением, предшествующим встрече в Оксфорде, и тогда мы это не обсуждали.

Как я понимаю, вопрос об обратимости, возникший недавно, имеет отношение к введению вероятностного постулата при доказательстве теории в последнем письме Бэрбери, в котором он явно постулирует вероятностное предположение и тем самым утверждает возможность такого доказательства. Я понимаю, что м-р Калверуэлл вполне удовлетворен, и его занимает только вопрос о возможности распространения этой формы доказательства на ситуации, отличные от простого случая сталкивающихся шаров.

Далее, что касается Солнечной системы и пр., мне не вполне ясно, почему случай конечного числа частиц, движущихся бесконечно долгое время, не удовлетворяет условиям задачи, как она обычно ставится, тогда как случай большого числа тел, рассматриваемых в течение короткого времени, им удовлетворяет. Что касается только соударений частей системы, то я не вижу, почему соударение Земли, Луны, Юпитера и Солнца фактически не рассматривается в обобщенных координатах; и я желал бы знать, почему для применения этого метода исследования требуется какой-то другой вид столкновений. Мне кажется, что в результате бесед с м-ром Калверуэллом я теперь понимаю, почему было бы неверно применять эти исследования к солнечным системам.

Моя позиция такова. Всегда постулировалось, что не могут соударяться одновременно более двух частиц, поэтому возникает вопрос, каким образом это предположение могло быть существенной частью ис-

* *Fitzgerald G F* — *Nature*, 1895, vol 51, p 221 Пер О В. Кузнецовой.

следования в случае воздуха вблизи Земли, подверженного гравитации. Я не видел, почему Земля (в случае, когда при исследовании используются обобщенные координаты) не являлась частицей, сталкивающейся с каждой частицей воздуха во время каждого столкновения ее с другой частицей, так что нарушался бы постулат о столкновении только двух частиц одновременно. Теперь я понимаю, что в случае гравитации и подобных ей сил предполагается, что они направлены к фиксированным центрам, и что если имеют дело с такой большой частицей, как Земля, это верно с очень большой степенью точности, но это не было бы даже приблизительно верно, когда одновременно сталкиваются три приблизительно одинаковых частицы. Этим можно также объяснить, почему принцип равного распределения энергии не выполняется в Солнечной системе, где все тела взаимодействуют друг с другом. Как я понимаю, это также является причиной того, почему закон прямого расстояния не представляет исключения для теоремы о равномерном распределении энергии. Этим можно также объяснить, не находя несомненно единственного больцман-максвелловского решения, как могут вода и пар пребывать в равновесии друг с другом. Исходя из опыта, казалось бы, что, когда мы можем распространить исследование на случай одновременно соударяющихся многих тел, мы сможем найти три решения, соответствующие твердому, жидкому и газообразному состояниям. В то же время некоторые из очень общих исследований, которые мне как физику кажутся неясными, если применить их к сложным молекулам, соударяющимся друг с другом, по-видимому, нарушают постулат парных соударений; мне трудно представлять себе эти молекулярные системы атомов чем-то иным, чем системами, различные части которых удерживаются вместе благодаря взаимному действию и которые, следовательно, должны рассматриваться как одновременно соударяющиеся друг с другом. Может быть, здесь трудная спектральная проблема теряет свою силу. Может быть, кто-нибудь был бы столь любезен указать, где именно при этих исследованиях методом обобщенных координат используется постулат о попарных соударениях, и тем избавил бы ленивых людей, подобных мне, от труда выискивать это.

Здесь возникает третий вопрос: каким образом могут быть преодолены трудности, связанные со спектральными линиями. Я не разделяю ни точки зрения Бриана, ни, как я понимаю, точки зрения Лармора, согласно которой эта трудность может быть отчасти разрешена, если предположить, что спектральные линии обуславливаются электромагнитными колебаниями. Пример Бриана с гладкими твердыми телами, находящимися в состоянии кругового движения, неподходящий. В этом случае не имеет места взаимный обмен энергией между вращением вокруг оси кругового движения и другими степенями свободы. Этот случай прямо противоположен ситуации с энергией эфира и молекулярной энергией. Мы знаем, что благодаря радиации тела остывают, и, следовательно, здесь имеет место обмен энергией. Как явствует из того, что мы знаем о механических силах — электрических, магнитных и электромагнитных — здесь не может быть ничего иного, как взаимодействие между эфиром

и материей. Достаточно трудно м-ру Бриану говорить, что *opus probandi* физиков — объяснить точно, как именно происходит перенос. Несомненно, тот факт, что перенос имеет место, достаточен сам по себе для доказательства, что полная теория должна бы иметь дело с двумя наборами координат — и эфира, и материи, — мне думается, что в этих грозных внушительных рядах n координат и импульсов $dp_1, dp_2, \dots, dp_n$ и т. д. с точками в промежутке для обозначения их бесконечного числа могло бы содержаться все, что только могло бы потребоваться. При этом, однако, постулат о попарном взаимодействии полностью нарушается, и этим намечается выход из спектрального затруднения. Второй путь был подсказан мне, я забыл кем, в Оксфорде, а именно: сложные системы спектральных линий — железа, например, — так согласованы в отношении амплитуд, периодов и фаз, что представляют только одну координату. Каждый, кто пробовал разложить простую функцию в ряд Фурье, легко поймет, как очень простое движение может образовывать ужасно сложный спектр.

Итак, мне кажется, что сейчас, исследуя проблему динамического обоснования термодинамики, необходимо решить следующие вопросы: 1) как объяснить спектры и 2) как решить задачи одновременного столкновения нескольких тел?

Дублин, 19 декабря 1894 г.

I. W. WATSON

ПИСЬМО В «NATURE»*

Трудности, возникающие при попытках согласовать спектроскопические явления разогретых газов с выводами максвелл-больцмановской теоремы о распределении кинетической энергии, кажутся мне преувеличенными.

Как чисто динамическая, эта теорема утверждает, что очень большое число, скажем, бильярдных шаров, совершенно сферических и упругих, находящихся в состоянии случайного движения в пространстве, окруженном или перегороденном совершенно упругими неподвижными поверхностями (причем объем свободного пространства достаточно велик по сравнению с полным объемом шаров¹), предоставленных самим себе, стремятся к определенному распределению плотности и скоростей и, достигнув этого состояния, остаются в нем постоянно. Вместо бильярдных шаров можно взять твердые тела любой формы или даже материальные системы, способные изменять форму или движение своих составных частей, при этом соответствующая теорема еще применима — одно общее свойство остается в силе, а именно: пусть u, v, w — скорости поступательного движения системы как целого, m — ее масса, T — полная

* Watson I. W. — Nature, 1895, vol. 51, p. 222 Пер. О. В. Кузнецовой

¹ Велик настолько, что среднее число случаев, когда одновременно сталкиваются три или более шаров, бесконечно меньше, чем число случаев, когда сталкиваются только два шара.

кинетическая энергия, n — полное число степеней свободы, включая трансляционные, тогда в постоянном состоянии системы

$$m\bar{u}^2/2 = m\bar{v}^2/2 = m\bar{w}^2/2 = \bar{T}/n,$$

где черта означает среднее по всему объему.

*Prima facie*² в этом абстрактном положении отсутствует непрерывность, и это делает его непригодным в качестве основы физических исследований; например, малейшее нарушение сферичности бильярдных шаров могло бы проявиться как полное изменение физических свойств среды, как если бы каждый шар был эллипсоидом или тетраэдром, и среднее значение $m\bar{u}^2/2$ per saltum³ изменилось бы от $\bar{T}/3$ к $\bar{T}/6$, и трудности, возникающие в спектроскопии, объяснялись бы этим отсутствием непрерывности. Естественно, мы не можем сделать n дробным, но следовало бы помнить, что динамическая теорема говорит только о конечном состоянии, игнорируя степень приближения к нему. Непрерывность физических свойств обеспечивается непрерывностью изменения этой степени. В новом издании моего короткого трактата по этому вопросу я вычислил эту степень для одного частного случая, откуда следует, что задолго до установления закона о равномерном распределении может существовать воспринимаемая неизменность. Кроме того, следует рассмотреть еще один момент. Переход от тепловых к оптическим свойствам подобен переходу от шума к музыке. С динамической точки зрения это переход от нерегулярного случайного движения, от тепла, к регулярному, периодическому движению, к свету; первое можно было бы разложить на составляющие гармонические движения и наиболее важные члены выделить; однако между числом этих членов (воспринимаемые яркие линии) и числом степеней свободы молекулы не обязательно была бы связь.

Э. П. КАЛВЕРУЭЛЛ

МИНИМУМ-ТЕОРЕМА БОЛЬЦМАНА *

Замечательное разнообразие мнений по вопросу о том, что представляет собой *H*-теорема и как ее можно было бы доказать, подтверждает необходимость дискуссии, вызванной моим письмом по поводу ошибочности доказательства Уотсона. Все четыре авторитетных специалиста, участвовавших в дискуссии, придерживаются различных взглядов.

М-р Лармор защищает точку зрения, высказанную мной в конце письма, и говорит, как и я, что в этой теореме, по-видимому, содержится представление об априорной вероятности; и мне хочется отметить, что его письмо дает полный ответ на возражение, выдвинутое мной в «Phil. Mag.», 1890, p. 95 [11], где я утверждал, что если бы число конфигураций, удаляющихся от равновесного состояния, равнялось числу конфигу-

² На первый взгляд (лат.).

³ Скачком (лат.).

* *Culverwell E. P.* — Nature, 1895, vol. 51, p. 246. Пер. О. В. Кузнецовой.

раций, достигающих его, то существовала бы априорная невероятность, что равновесное состояние будет когда-либо достигнуто. Это возражение довольно подробно критиковали (хотя и не ответили на него) Лармор и Бриан [12] в докладе по термодинамике (отчеты Британской ассоциации, 1891 г.); но я думаю, что их стимулирующие замечания помогли мне (независимо) получить полное решение, подобное опубликованному недавно в письме Лармора. Однако сейчас я использую этот аргумент не в той форме, которую критиковал Лармор, а воспользуюсь им для анализа особенностей доказательства H -теоремы. Я утверждаю, что если в доказательство не вводятся на каком-либо этапе некие предположения относительно средних, вероятности и необратимости, то доказательство нельзя будет провести.

М-р Бэрбери, по-видимому, полагает, что теорему можно доказать, только предположив, что некоторый элемент распределения должен стремиться к среднему (что совершенно отличается от точки зрения Лармора), но он до сих пор не может установить соответствующее предположение, не считая случая твердых упругих сферических частиц, соударяющихся или сталкивающихся друг с другом (ибо, если a в его последнем письме есть константа, то, по-видимому, координаты $q_1, \dots, q_{n-3}$ в действительности фиктивные). Тем не менее м-р Бэрбери провозгласил уже, какого рода должно быть общее доказательство теоремы для любого числа степеней свободы. М-р Бриан думает, что в доказательстве Уотсона содержится условие, исключаящее обращенные движения, поэтому он говорит, что, полагая нештрихованные буквы пропорциональным числу молекул, переходящих из одной конфигурации в другую в обращенном движении, я делаю менее «естественное» предположение, чем Уотсон, который использует штрихованные буквы $\Gamma'j'$. Я не вижу никакой разницы в том, ставить ли штрихи над буквами или нет, и, внимательно изучив письмо Бриана, могу только думать, что он несколько запутался, используя иногда штрихованные, а иногда нештрихованные дифференциалы, хотя (как он сам отмечает) не существует никакой разницы между их штрихованными и нештрихованными произведениями.

Но даже если Бриан прав, может ли он продвинуть нас вперед? Мы хотим доказать, что в результате столкновений H уменьшается, и мы едва ли могли бы удовлетвориться доказательством, которое зависит от предварительного предположения, что частицы «естественно» стремятся двигаться желаемым путем.

По поводу моего аргумента об обратимости Уотсон сказал, что H уменьшается даже при обращенном движении, когда система, по общему мнению, удаляется от устойчивого состояния. Никто из корреспондентов не согласен с ним в этом пункте, который в действительности лишил бы H -теорему всякого смысла, ибо тогда уменьшение H было бы не связано с приближением к устойчивому состоянию. С другой стороны, Уотсон сам не улучшил свое доказательство, но сказал, что это «просто» сделать, так же поступил и Бриан. Кроме того, вещи, о которых говорится, что «это легко видно», вызывают инстинктивное недоверие, и во всяком случае ссылки Уотсона на случай, когда теорема применима, не по-

могут при доказательстве, когда необходимо выразить отдельно изведение дифференциалов, записанных соответственно малыми и главными буквами в его «Кинетической теории».

Бэрбери спрашивает, почему я говорю, что закон ошибок был введен для случая твердых шаров независимо от минимум-теоремы Бомена. Мне кажется, что это сделал Тэт [¹³], и, во всяком случае, я знаю, что элементарное исследование показывает, что в этом случае есть только одно решение, именно закон ошибок; но, может быть, ошибаюсь.

Бриан говорит, что Лоренц [¹⁴] приводит полный перечень предложений, содержащихся в Больцмановской теореме. Если бы он привел в своем следующем письме, мы были бы очень благодарны ему.

Дублин, 29 декабря 1894

Дж. Г. БРИАН

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ *

Мне кажется, не было достаточно подчеркнуто различие между чисто математическим доказательством фундаментального соотношения теории детерминантов, связывающего дифференциалы координат и импульсов динамических систем, и чисто статистическими приложениями этого соотношения, которые составляют предмет кинетической теории.

Хорошо известное соотношение этой теории является совершенно общим и применимо к любой динамической системе.

Оно просто доказывает в соответствии с хорошо известными законами Якоби, по которым заменяются переменные и их дифференциалы в кратных интегралах, что если начальные координаты и импульсы приобретают какие-либо малые независимые приращения, то результирующие приращения конечных координат и импульсов по прошествии некоторого фиксированного отрезка времени так соотносятся с первыми, что произведение дифференциалов первых вариаций и последних равны.

В общем, вариации, о которых идет речь, чисто гипотетические, подобно тому как в принципе наименьшего действия реальное движение сравнивается с варьируемыми движениями, которые не имеют реального смысла. Если, например, мы рассматриваем в качестве системы Землю, то вариации могли бы стать реальными, только если бы заставить Землю двигаться всеми различными способами, отличными от того, каким она действительно движется.

Но если требуется приписать реальный физический смысл соотношению с якобианом, эти гипотетически изменяющиеся движения должны быть представлены действительными движениями, а это может быть только, если взять бесконечно большое число независимых систем, подобных той, с которой мы имеем дело, и позволить им двигаться по всем возможным путям.

* *Bryan G. H.* — *Nature*, 1895, vol. 51, p. 319. Пер. О. В. Кузнецовой.

Тогда соотношение детерминантов означает, что если вначале координаты и импульсы этих систем распределены в соответствии с тем, что в своем докладе я назвал распределением Максвелла — Больцмана, то они будут также распределены в любой последующий момент. Но при отсутствии столкновений или соударений между системами это распределение не будет единственным. Существуют другие распределения, одинаково хорошо удовлетворяющие условию постоянства

Случай двух или более сталкивающихся молекул газа можно обобщить, как показано в моем докладе (§ 30), если каждую пару молекул рассматривать как систему; тогда в каждый момент будет бесконечно большое число таких пар, обладающих различными координатами и импульсами. Теперь, кажется, определенно установлено, что если молекулы являются упругими телами, то единственно возможное постоянное распределение, не нарушаемое столкновениями, — это распределение Максвелла — Больцмана с учетом чисто трансляционных и чисто вращательных движений массы газа как целого (Доклад, § 46).

Многие авторы ограничивались рассмотрением случая только бинарных соударений, и я вижу, что проф. Фитцджеральд подчеркнул этот момент в своем последнем письме. Я не думаю, что здесь следует подвести черту.

Я не вижу трудностей в расчете столкновений между тремя, четырьмя или более молекулами, если предположить, что соударения достаточно многочисленны, чтобы подчиняться закону распределения.

В моем отчете (§ 30) указано, где следует поставить предел. Молекулы, которые действуют друг на друга при каком-либо соударении, должны составлять исчезающе малую часть всей массы газа. Если газ в любой момент можно разделить на бесконечно большое число независимых молекул и групп молекул, при этом каждая молекула или группа, составленная таким образом, представляет собой свободную систему. Когда молекулы действуют друг на друга на всех расстояниях или когда невозможно разделить их на маленькие независимые группы, то разрушается вся наша теория.

Я думаю, что это есть то ограничение, которое мешает применению кинетической теории в ее теперешнем виде к молекулам, движущимся не только в непрерывной среде, подобной эфиру, но также в твердой и, возможно, в жидкой.

Я называю максвелловским законом распределения утверждение «Если живую силу системы можно выразить как сумму квадратов, то средние значения этих сумм равны». Я предвижу, что большая путаница возникнет из-за того, что термин «среднее значение» можно использовать как «среднее по времени для отдельной системы», и я полагаю, что, может быть, проф. Фитцджеральд это и имел в виду, когда он спрашивал, можно ли применить это заключение к Земле, а также к «конечному числу частиц, движущихся бесконечно долгое время». Можно было бы не слишком подчеркивать, что эта интерпретация средних значений содержит положение, которое является едва ли достаточно удовлетворительным для любого общего класса случаев и которое, как было не-

сколько раз доказано, справедливо в простых случаях (Доклад, § 9 12)¹. Дадим простую (если и не вполне аналогичную) иллюстрацию предположим, что, вынимая из сумки фишки, мы получали бы в среднем одинаковое число красных, белых и зеленых фишек. Мы бы не удовлетворились выводом, что если бы мы достаточно долго экспериментировали с одной-единственной фишкой, то она могла бы изменять цвет и становиться по очереди красной, белой и зеленой.

В качестве иллюстрации случая, когда закон Максвелла — Больцмана неприменим, рассмотрим шар плотности σ , движущийся в идеальной жидкости плотности ρ . Как мы знаем из гидродинамики, кинетические энергии шара и жидкости относятся как $\sigma : \frac{1}{2}\rho$, и это справедливо для любого числа шаров, отстоящих друг от друга на расстояние, много большее, чем их радиусы. Это не тот случай, когда не происходит переноса энергии между шаром и жидкостью, и, следовательно, к нему не относится возражение Фитцджеральда, которое он выдвинул против случая, о котором я говорил ранее. Всякий раз, когда меняется движение тела, энергия передается либо от жидкости, либо жидкости.

Если газообразный эфир удовлетворяет требованиям физиков, тогда закон Максвелла — Больцмана, без сомнения, применим к эфиру. Если же нет, то эфир остается полностью вне сферы наших исследований. Кинетическая теория, по-видимому, создана для расчета только одного класса физических явлений, а именно, тепловых свойств газов. Если какое-нибудь наблюдаемое явление нельзя получить из теории, то, по-моему, это показывает, что фундаментальные предположения теории не выполнены, т. е. что рассматриваемые явления несовместимы с кинетической теорией.

Кембридж, 16 января 1895 г.

С. Г. БЭРБЕРИ

МИНИМУМ-ФУНКЦИЯ БОЛЬЦМАНА *

В первом письме на эту тему я говорил, что условие A или smu эквивалентное, на котором основано доказательство, нельзя применять к обращенному движению. Хотя это положение уже обсуждалось, разве я не могу подтвердить его?

Начальное распределение относительной скорости R , т. е. число пар сфер, для которых относительная скорость обладает заданным направлением, — совершенно произвольное, тем самым условие A выполнено. Тогда, как доказано, каково бы ни было начальное распределение, после соударений распределение R будет однородным, т. е. все направления одинаково вероятны. Теперь обратим скорости. Если условие A выполнено для обращенного движения, тогда после обращенных соударений распределение R однородно. Безусловно, это распределение такое же, как и начальное распределение.

¹ См. Nature, 10 января 1895, vol. 51, с. 262. (Примеч. Бриана.)

* Burbury S. H. — Nature, 1895, vol. 51, p. 320. Пер. О. В. Кузнецовой.

Однако если условие A выполняется как для обращенного, так и для прямого движения, то только потому, что вначале распределение R однородно. Но это означает, что вначале H имеет минимальное значение, и, следовательно, $dH/dt = 0$ в течение всего времени.

Теорему Больцмана можно применять к обоим движениям только при условии, что она неприменима к эфиру.

Л БОЛЬЦМАН

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ГАЗОВ *

§ 1. Я намереваюсь осветить два вопроса.

1. Является ли теория газов настоящей физической теорией, столь же полезной, как и какая-либо другая физическая теория?

2. Что можем мы требовать от любой физической теории?

На первый вопрос я отвечаю утвердительно, но второй принадлежит не столько обычной физике (будем называть ее ортофизикой), сколько тому, что в Германии мы называем метафизикой. Долгое время прославленная теория Бошковича [15] была идеалом физиков. Согласно его теории тела, как и эфир, суть совокупности материальных точек, взаимодействующих с силами, которые являются простыми функциями их расстояний. Если бы эта теория была хороша для всех явлений, мы все же были бы еще весьма далеки и от того, чего надеялся достичь ученик Фауста, а именно, знать все. Но трудность перечисления всех материальных точек Вселенной и определения закона взаимной силы для каждой пары была бы только количественной; природа была бы трудной задачей, но не тайной для человеческого ума.

Когда лорд Солсбери говорит, что природа есть тайна¹, он подразумевает, мне кажется, что эта простая концепция Бошковича опровергается почти в каждой отрасли науки, не исключая теории газов. Предположение, что молекулы газа суть совокупности материальных точек в смысле Бошковича, не согласуется с фактами. Но что такое они еще? И что такое эфир, в котором они движутся? Давайте опять послушаем лорда Солсбери. Он говорит:

«Что есть атом каждого элемента, есть ли он движение, или вещь, или вихрь, или точка, обладающая инерцией? Все эти вопросы окружены глубоким мраком. Я не отважусь использовать менее педантичное слово, чем „сущность“, для обозначения эфира, ибо было бы большим преувеличением наших знаний, если бы я говорил о нем, как о теле или даже как о субстанции».

Если это так — а едва ли какой-нибудь физик станет возражать против этого, — то ни теория газов, ни какая-либо другая физическая теория не могут быть совершенно исчерпывающим отчетом о фактах, и я не могу

* Boltzmann L — Nature, 1895, vol 51, p 413 Пер В А Савченко

¹ Вступительная речь президента Британской ассоциации на собрании в Оксфорде 4 августа 1894 г — Nature, 1894, vol 50, p 339—343.

надеяться с Бэрбери, что Бриан будет в состоянии вывести все явления спектроскопии из электромагнитной теории света. Следовательно Герц, конечно, прав, когда говорит: «Строгость науки требует, чтобы мы отличали самую незадрапированную фигуру природы от пестрого облачения, в которое мы ее одеваем для своего удовольствия»². Но я думаю, что пристрастие к наготе зашло бы слишком далеко, если бы мы воздерживались от любой гипотезы. Только не надо требовать слишком много от гипотез.

Любопытно, что в Германии, где до последнего времени теория действия на расстоянии культивировалась гораздо больше, чем на самой родине Ньютона, где масквелловская теория электричества не была принята, потому что она не исходит из совершенно точных гипотез, в настоящее время любая специальная теория устарела, тогда как в Англии к теории газов все еще имеется живой интерес (см. среди других превосходные работы Тэта, чьи остроумные результаты невозможно переоценить, хотя я и вынужден был возражать им в некоторых пунктах).

Каждая гипотеза должна выводить несомненные результаты из механически правильно очерченных предположений корректными математическими методами. Если результаты согласуются с большим рядом фактов, мы должны быть довольны, если даже действительная природа фактов не обнаруживается во всех отношениях. Ни одна теория до сих пор не достигла сего последнего конца, не исключая теории газов. Но эта теория согласуется с фактами в столь многих отношениях, что едва ли мы можем сомневаться, что в газах беспорядочно мечутся некие сущности, число и размеры которых могут быть приблизительно определены. Можно ли серьезно ожидать, что они будут вести себя в точности, как твердые тела нашей механики? И насколько неуклюж человеческий ум в разгадывании природы вещей, когда его покидает аналогия с тем, что мы видим и трогаем непосредственно?

Следующие предположения хотя и не претендуют на то, чтобы объяснить тайны, упомянутые лордом Солсбери, тем не менее показывают, что спектры газов можно объяснить, приписывая молекулам пять степеней свободы и не отходя от точки зрения Бошковича.

Пусть молекулы некоторых газов ведут себя, как твердые тела. Молекулы газа и сосуда, в котором он заключен, движутся в эфире без потери энергии, как твердые тела и как вихревые кольца лорда Кельвина движутся в жидкости без трения в обычной гидродинамике. Если бы мы взяли сосуд, заполненный одним граммом газа, выдержанного в течение бесконечно долгого времени неизменно при 0°C и содержащего неизменно одну и ту же порцию эфира, каждый атом эфира и каждый атом молекул нашего газа достиг бы одной и той же средней *vis viva*. Если бы мы затем подняли температуру до 1°C и подождали, пока каждый весовой атом и каждый атом эфира не пришел в тепловое равновесие, полная энергия увеличилась бы на величину, которую мы можем назвать

² *Hertz H. Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. Leipzig: J. A. Barth, 1892, S. 31*

идеальной удельной теплоемкостью. Но при действительном нагревании одного грамма газа эфир всегда свободно течет через стенки сосуда. Он приходит из окружающей среды и вовсе не находится в тепловом равновесии с молекулами газа. Это правда, что он всегда уносит энергию, если окружающее пространство холоднее газа; но эта энергия может быть настолько малой, что оказывается пренебрежимой в сравнении с энергией, которую газ теряет за счет теплопроводности и которая должна быть экспериментально определена и вычислена при измерении удельной теплоемкости. Только некоторые поперечные колебания эфира могут передать заметную энергию от одного весомого тела к другому, и потому в наблюдениях удельных теплоемкостей должна быть сделана поправка на излучаемое тепло. Эти поперечные колебания не вызываются (как в старых теориях света) простыми атомными колебаниями, но их частота зависит от формы пустого пространства, образуемого молекулой в эфире, так же как волны Герца не вызываются колебаниями весомой материи медных шаров, форма которых только определяет частоту. Незвестное электрическое действие, сопровождающее химический процесс, чрезвычайно усиливает эти поперечные колебания. Обобщенные координаты эфира, от которых эти колебания зависят, не имеют той же *vis viva*, что и координаты, определяющие положение молекулы, потому что весь эфир не имел времени прийти в тепловое равновесие с молекулами газа и ни в коей мере не достиг состояния, в котором он находился бы, если бы был заключен бесконечно долго в одном сосуде с молекулами газа.

Но как могут молекулы газа вести себя подобно твердым телам? Разве они не состоят из меньших атомов? Вероятно, состоят; но *vis viva* их внутренних колебаний преобразуется в поступательное и вращательное движение столь медленно, что, когда газ приведен к более низкой температуре, молекулы могут удерживать в течение дней и даже лет более высокую *vis viva* своих внутренних колебаний, соответствующую первоначальной температуре. Это преобразование энергии фактически происходит так медленно, что оно не может быть замечено среди флуктуаций температуры окружающих тел. Возможность столь постепенного перехода энергии нельзя отрицать, если мы также припишем эфиру настолько малое трение, что Земля не была заметно заторможена, двигаясь в нем в течение многих сотен лет.

Если бы эфир был внешней средой, свободно протекающей через газ, мы затруднились бы в объяснении того, как случилось, что источником излучаемого тепла как бы выступает энергия самого газа. Но мне все-таки кажется возможным, что источником энергии электрических колебаний, вызванных столкновением двух молекул газа в окружающем эфире, является поступательная и вращательная энергия молекулы. Если электрические состояния двух молекул при их сближении отличаются от состояний при удалении, энергия поступательного движения может быть преобразована в электрическую энергию.

Более того, сомнительно, имеет ли место излучение видимого света в простых газах без химического действия. Безусловно, свет натрия и

трубок Гассиота [¹⁶] не излучается газом, молекулы которого находятся в тепловом равновесии.

Можно возразить, что изложенное выше есть лишь ряд не вполне проверенных гипотез, ничего больше. Допустим, что это маловероятно; достаточно и того, что это объяснение не невозможно. Ибо, по крайней мере, я показал, что проблема не неразрешима, а уже природа найдет решение лучше моего.

§ 2. Возражения Калверуэлла против моей минимум-теоремы имеют теснейшую связь с тем, что сказано во второй части моей статьи «Замечания о некоторых задачах механической теории тепла», опубликованной в «Wien. Ber.» (1877, Bd. 25). Там я указал, что моя минимум-теорема, как и так называемый второй закон термодинамики, суть лишь теоремы вероятности. Второе начало никогда не может быть математически доказано посредством одних лишь уравнений динамики.

Сравним два движения динамической системы. Пусть координаты, определяющие положение каждой части движущейся системы, и величины всех соответствующих скоростей в начале второго движения будут такими же, какими были в конце первого движения, но направление каждой скорости пусть будет прямо противоположным. Тогда во второй раз система движется в точности обратно первому движению; следовательно, если для первого движения имеем

$$\int \frac{dQ}{T} < 0,$$

то для второго должно быть

$$\int \frac{dQ}{T} > 0,$$

т. е. если при определенных условиях

$$\int \frac{dQ}{T} < 0,$$

мы всегда можем найти другие начальные условия, которые дают для той же системы с теми же уравнениями движения

$$\int \frac{dQ}{T} > 0.$$

Тем же путем Калверуэлл желает опровергнуть мою минимум-теорему. Аргументация Калверуэлла сомнительна, так как той же самой аргументацией можно доказать, что кислород и азот не диффундируют. Предположим, что вначале одна половина закрытого сосуда содержит **чистый кислород**, другая половина — **чистый азот**; пусть диффузия продолжается некоторое время, затем обратим направление всех скоростей, и газы вновь разделяются, поэтому согласно аргументам Калверуэлла мы могли бы полагать, что вероятность того, что кислород и азот разделятся, столь же велика, как и вероятность их смешивания.

Интересные и разительные с первого взгляда аргументы Калверуэлла опираются, как я думаю, только на ошибочное толкование принятых

мною предпосылок. Из одних лишь уравнений движения никогда не может быть доказано, что H , минимум-функция, должна всегда убывать. Из законов вероятности можно вывести только, что если начальное состояние не установлено некоторым специальным образом, а полностью подчинено случаю, вероятность того, что H убывает, всегда больше вероятности ее возрастания. Хорошо известно, что теория вероятностей так же точна, как любая другая математическая теория, если понимать ее надлежащим образом. Если мы делаем 6000 бросаний кости, мы не можем доказать, что выбросим какую-либо определенную цифру точно 1000 раз; но мы можем доказать, что отношение числа бросаний, в которых выпадает эта цифра, к полному числу бросаний приближается к $1/6$, тем больше, чем больше мы бросаем.

Возьмем теперь данный жесткий сосуд с абсолютно гладкими и абсолютно упругими стенками, содержащий данное число молекул газа, движущихся в течение неограниченно долгого времени. Все регулярные движения (например, такое, когда все молекулы движутся в одной плоскости) будут исключены. В продолжение большей части этого времени H будет очень близко к своему минимальному значению $H_{\min}$. Но поскольку большие значения H математически не исключены, а только очень маловероятны, кривая имеет некоторые, хотя и очень незначительные возвышенности, или максимальные ординаты, поднимающиеся выше $H_{\min}$.

Теперь рассмотрим некоторую ординату $H_1 > H_{\min}$. Возможны два случая. Первый: H_1 может быть весьма близко к вершине возвышенности, так что H убывает, двигаемся ли мы в положительном или отрицательном направлении вдоль оси, представляющей время. Второй случай — H_1 лежит на части кривой, поднимающейся на возвышенность или спускающейся с нее. Тогда ординаты по одну сторону от H_1 будут больше, по другую — меньше, чем H_1 . Но так как более высокие возвышенности чрезвычайно маловероятны, первый случай более вероятен, и если мы на кривой выбираем ординату данного значения H_1 , руководствуясь случаем, то не обязательно, но весьма вероятно окажется, что ордината будет убывать при движении в обоих направлениях.

Теперь представим себе вместе с Калверуэллом газ в данном состоянии. Если в этом состоянии H больше, чем $H_{\min}$, то не обязательно, но весьма вероятно окажется, что H убывает и в конце концов достигает не точно, но весьма близко значения $H_{\min}$, и то же справедливо во все последующие моменты времени. Если в промежуточном состоянии мы обратим все скорости, получим исключительный случай, когда H возрастает некоторое время, а затем убывает опять. Но существование таких случаев не опровергает нашей теоремы. Напротив, сама теория вероятностей показывает, что вероятность таких случаев не равна нулю, но только крайне мала.

Поэтому Бэрбери не прав, полагая, что H возрастает в столь же многих случаях, как и убывает, а Калверуэлл также ошибается, что какая-либо проверка может показать только то, что, взяв все значения dH/dt , полученные из всех конфигураций, приближающихся к постоянному состоянию, и всех конфигураций, удаляющихся от него, и найдя сред-

нее, мы получим, что dH/dt отрицательно. Напротив, мы показали возможность того, что H имеет тенденцию убывать, проходим ли мы первыми или последними конфигурациями. Вот что я доказал в своих работах: чрезвычайно вероятно, что H очень близко к своему минимальному значению; если оно больше, оно может возрасти или убывать, но вероятность убывания всегда больше. Так, если я получаю определенное значение для dH/dt , этот результат не справедлив для каждого элемента времени dt , а представляет собой только среднее значение. Но чем больше число молекул, тем меньше интервал времени dt , для которого этот результат вполне справедлив.

Я не буду здесь повторять доказательств, данных в моих работах, я только покажу, что при игре в кости то же самое имеет место в гораздо более простом случае. Произведем неограниченно длинную серию бросаний кости. Пусть A_1 — количество выпадений цифры 1 в первых $6n$ бросаниях, A_2 — количество выпадений цифры 1 во всех бросаниях между вторым и $(6n+1)$ включительно, и т. д. Построим ряд точек на плоскости, последовательные абсциссы которых

$$0, 1/n, 2/n, 3/n, \dots,$$

а ординаты

$$y_1 = \left(\frac{A_1}{n} - 1 \right)^2, \quad y_2 = \left(\frac{A_2}{n} - 1 \right)^2 \dots;$$

назовем этот ряд точек P -кривой. Если n — большое число, большая часть ординат этой новой кривой будет очень мала. Но P -кривая (подобно вышеупомянутой H -кривой) имеет возвышенности над общим ходом кривой. Рассмотрим все точки P -кривой, ординаты которых в точности равны 1. Будем называть эти точки «точками B ». Поскольку для каждой точки $y = \left(\frac{A}{n} - 1 \right)^2$, то для точек B имеем $A = 2n$; эти точки обо-

значают, следовательно, эпизоды, когда мы случайно выбросили цифру 1 в $2n$ из $6n$ бросаний. Если же n велико, это крайне маловероятно, но отнюдь не абсолютно невозможно.

Пусть v — число, много меньшее n , и пройдем от абсциссы каждой точки B расстояние, равное $6v/n$, в направлении положительных x . Мы, вероятно, встретим точку, ордината которой < 1 . Вероятность того, что мы встретим ординату > 1 , чрезвычайно мала, но не нуль. Рассуждая таким же образом, как Калверуэлл, мы могли бы думать, что, двигаясь обратно (т. е. в направлении отрицательных x) от абсциссы каждой точки B на расстояние, равное $6v/n$, мы, вероятно, встретили бы ординаты > 1 . Но этот вывод неверен. Двигаемся ли мы в положительном направлении или в отрицательном, ординаты, скорее всего, будут убывать.

Можно даже подсчитать вероятное уменьшение y . Мы видели, что для каждой точки B имеем $A = 2n$ (т. е. $2n$ бросаний из $6n$ показывают 1). Двигаясь в положительном или отрицательном направлении вдоль оси x на расстояние $1/n$, мы исключаем одно из $6n$ бросаний и включаем одно новое. Когда мы двигались вперед на расстояние $6v/n$, мы исключили $6v$

прежних бросаний и включили $6v$ других. Среди исключенных бросаний имелось, вероятно, $2v$ выбросов цифры 1, среди включенных — v . Следовательно, вероятное уменьшение A есть v , вероятное уменьшение y — приблизительно $2v/n$. Так как изменение x было $6v/n$, можно написать

$$dy/dx = -1/3.$$

Но это не обычная производная, это только среднее отношение приращения y к приращению x для всех точек, ординаты которых равны 1. P -кривая принадлежит большому классу кривых, не имеющих нигде однозначно определенной касательной. Даже на вершине каждой возвышенности касательная не параллельна оси x , а вообще не определена. Иными словами, хорда, связывающая две точки на кривой, не стремится к определенному предельному положению, когда одна из этих двух точек приближается и в конце концов совпадает с другой³. То же применимо к H -кривой в теории газов. Если я нахожу некоторое отрицательное значение dH/dt , это не определяет касательной к кривой в обычном смысле, это только среднее значение.

§ 3. Калверуэлл говорит, что моя теорема не может быть справедлива, так как, если бы она была верна, каждый атом Вселенной имел бы одну и ту же *vis viva* и вся энергия была бы диссипирована. Я нахожу, напротив, что этот аргумент только подтверждает мою теорему, которая лишь требует, чтобы с течением времени Вселенная стремилась к состоянию, в котором средняя *vis viva* каждого атома одна и та же и вся энергия диссипирована, а так оно и есть. Но если мы спрашиваем, почему это состояние до сих пор не достигнуто, мы опять приходим к «солсбериевской тайне».

Я закончу эту статью идеей моего старого ассистента д-ра Шютца.

Допустим, что вся Вселенная находится и всегда остается в тепловом равновесии. Вероятность, что одна (только одна) часть Вселенной пребывает в некотором состоянии, тем меньше, чем дальше это состояние от теплового равновесия; но эта вероятность тем больше, чем больше сама Вселенная. Если мы предположим Вселенную достаточно большой, мы можем сделать вероятность одной относительно малой части находиться в каком-либо данном состоянии (однако далеко от состояния теплового равновесия) сколь угодно большой. Мы можем также сделать большей вероятность того, что наш мир находится в нынешнем состоянии, хотя вся Вселенная — в тепловом равновесии. Можно сказать, что этот мир так далек от теплового равновесия, что мы не можем представить себе, сколь мала вероятность такого состояния. Но можем ли мы представить себе, с другой стороны, как мала та часть Вселенной, которая есть этот мир? Если допустить, что Вселенная достаточно велика, то вероятность столь малой части ее, как наш мир, быть в ее настоящем состоянии уже не будет малой.

³ См.: *Dini U. Grundlagen für eine Theorie der Functionen einer reellen Veränderlichen*, 1892, § 126, или *Weierstrass — J. Math.*, 1873, Bd. 79, S. 29.

Если это предложение правильно, наш мир будет больше и больше возвращаться к тепловому равновесию; но поскольку вся Вселенная так велика, вполне может быть, что в будущем какой-то другой мир отклонится от теплового равновесия столь же далеко, как ныне наш мир. Тогда вышеупомянутая H -кривая даст представление о том, что происходит во Вселенной. Возвышенности кривой будут представлять миры, в которых существует заметное движение и жизнь.

Э. П. КАЛВЕРУЭЛЛ

ПИСЬМО ПРОФ. БОЛЬЦМАНА О КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ *

Я прочитал с большим интересом письмо Больцмана, так же как, я уверен, его прочли и все физики, читающие «Nature».

Хотя, казалось, он думает, что моя позиция отлична от его, я рад заметить, что в той части его письма, где он кратко касается моей критики идеи Уотсона относительно того, что представляет собой минимум-теорема Больцмана, он со всей авторитетностью выдвигает подход, который утверждал я. Мне несколько неприятно, что Больцману могло бы показаться, будто бы я пытаюсь опровергнуть его теорему, тогда как я специально подчеркивал, что, хотя я не знаю его доказательства, я полагаю, что оно совершенно правильно.

Я сказал, правда, что, по-моему, трудно понять, как любое доказательство в духе Уотсона могло бы быть справедливым, так как оно представляется мне чисто динамическим, и я привлек аргумент обратимости, чтобы показать, что чисто динамическое доказательство невозможно и что H -теорема не может быть чисто динамической теоремой; наметив пути, по которым можно было бы показать, что эта теорема является динамической в среднем, я спросил, может ли кто-либо сказать, что в действительности представляет собой H -теорема.

Бэрбери в своем полезном письме, последовавшем за еще более полезной перепиской, в которой постепенно выяснились все словесные недоразумения, показал, что доказательство H -теоремы, рассматриваемой как динамическая теорема, а не как теорема теории вероятностей, удается при условии, что перед каждым столкновением уже достигнуто некое усреднение по конфигурации и что это условие нарушается при обращении движения; так что если теорему рассматривать как динамическую, то ее можно доказать не для всех конфигураций, а только для тех, которые являются в известном смысле уже усредненными,— это ограничение такого же рода, как и вводимое Больцманом, когда он говорит, что *эта теорема — не динамическая, а теорема теории вероятностей*.

Вскоре после письма Бэрбери Уотсон написал, что критический разбор с помощью аргумента обратимости неприменим, и заявил, что эта теорема есть общая динамическая теорема в том смысле, что она при-

* Culverwell E. P.— Nature, 1895, vol. 51, p. 581. Пер. О. В. Кузнецовой.

менима ко всем конфигурациям. Усвоив разъяснения Бэрбери, я теперь вижу, что нельзя возражать, будто бы своим рассуждением Уотсон доказывает общую динамическую теорему; но я не могу порицать себя за то, что я так думал, так как и сам Уотсон верил, что это динамическая теорема, и это естественно отражалось в его языке.

Более того, осознав ошибку, которая делает недействительным доказательство в его теперешней форме, я больше не занимался этим вопросом.

Относительно одного или двух частных вопросов Больцман неправильно понял Бэрбери и меня.

Он отрицает, что имеется столько же таких конфигураций, для которых dH/dt положительно, как и таких, для которых dH/dt отрицательно. Он, очевидно, думает, что мы имеем в виду нечто отличное от непосредственного смысла слов, совершенно верных. Легко пояснить, что мы не имеем в виду (я говорю мы, так как, я уверен, что Бэрбери согласен со мной). Предположим, что $H=10$ — это минимальное значение H для данной системы молекул; мы не имеем в виду, что среди всех конфигураций, для которых $H=50$, число конфигураций, которые, будучи предоставлены самим себе, перейдут в конфигурации, для которых $H=60$, равно числу таких, которые перейдут в конфигурации, для которых $H=40$.

Иллюстрацией, по моему мнению наиболее ясно устраняющей очевидное противоречие в утверждении, что имеется одинаковое число конфигураций, для которых H возрастает и для которых H уменьшается, тогда как все-таки более вероятно, что в целом H будет уменьшаться, является то, что если Y перевернуть, то получится Δ . Для каждой понижающейся части есть возвышающаяся, т. е. обращенное направление; однако если начать с угла, то имеется два пути вниз и один путь вверх; т. е. более вероятно опуститься, чем подняться. Если бы при использовании аргумента обратимости можно было бы утверждать не только то, что имеется столько же конфигураций, для которых H стремится возрасти, как и таких, для которых H стремится уменьшаться, но и что для любого заданного значения H имеется одинаковое число конфигураций, таких, для которых H стремится возрасти, и таких, для которых H стремится уменьшаться, тогда можно было бы заключить, что H с такой же вероятностью может возрасти, как и уменьшаться. Но этот аргумент совершенно несправедлив, если мы противопоставляем конфигурации, для которых H возрастает, тем, для которых H убывает, если даже значения H для каждой конфигурации различны.

В качестве иллюстрации, имеющей общие черты со случаем газа, мы можем взять перевернутое вниз вершиной дерево с бесконечным числом веток, проходящих через каждую точку во всех направлениях, тогда в каждой точке будет больше веток, направленных вниз, чем вверх (так как можно сказать, что те ветки, касательные которых горизонтальны, стремятся вниз с каждой стороны), и каждая ветка, направленная вверх, в конце концов повернется вниз и будет стремиться стать почти горизонтальной, когда H принимает значение, близкое к минимальному. Мне

кажется, что на этом пути легче разрешить имеющиеся трудности, чем с помощью Больцмановской иллюстрации с игральными костями, ибо, насколько я могу судить, все что ему удалось показать, это — если исходить из точки с исключительно высокой ординатой, т. е. из ординаты выше среднего, то по прошествии значительного времени имеется вероятность попасть в точку с более низкой ординатой независимо от того, в каком направлении двигаться. Однако оппонент может возразить, что если исходить из точки с очень низкой ординатой, то, в каком бы направлении ни продвигаться, имеется вероятность попасть в точку с более высокой ординатой, и что, конечно, должно быть столько же отклонений от среднего вниз, как и вверх, так что если двигаться из произвольной точки в произвольном направлении, то с такой же вероятностью можно попасть в точку с более высокой ординатой, как и в точку с более низкой.

В действительности это может иметь отношение к его кривой, и несправедливо по отношению к дереву или газу.

Профессор Больцман, должно быть, составил себе совершенно неправильное представление на основании тех или иных моих работ, если он говорит, что я отвергаю максвелловский закон распределения по той причине, что он должен был бы в конце концов привести к тому, что полная кинетическая энергия во Вселенной будет равномерно распределена по всем степеням свободы всех частиц Вселенной.

Я придерживаюсь в точности того же взгляда, который выдвигает профессор Больцман, а вовсе не считаю, что это априори невозможно.

Что касается первой части письма профессора Больцмана, то там содержится так много спекулятивных рассуждений, что любое обсуждение заняло бы значительно больше места, чем я имею право требовать. Скажу только, что если рассматривать газ, в котором уже по истечении нескольких часов устанавливается равновесие колебательной части кинетической энергии, то представление, будто бы газу требуются годы, чтобы прийти к тепловому равновесию, кажется с трудом совместимым с представлением о практической величине реальной колебательной части кинетической энергии.

Дублин, 6 марта 1895 г.

Л. БОЛЬЦМАН

ПИСЬМО В «NATURE» *

Мне кажется, что я недостаточно ясно выразил свое мнение, поэтому имеет смысл добавить одно замечание. Доказать, что H имеет тенденцию убывать, можно не для каждой кривой, а только для H -кривой специальной формы, несимметричной в направлении возрастания и убывания.

Эта специальная форма очень хорошо иллюстрируется примером Калверуэлла с перевернутым деревом. H -кривая образуется последова-

* Boltzmann L.— Nature, 1895, vol. 51, p. 581. Пер. О. В. Кузнецовой.

тельностью таких деревьев. Почти все такие деревья очень низки, и все их ветки близки к горизонтальным. Здесь H почти достигает своего минимального значения. Только очень немногие деревья выше и имеют ветки, наклонные по отношению к оси абсцисс, и (мера) невероятности таких деревьев чрезвычайно возрастает с их высотой. Трудность заключается в том, чтобы вообразить все эти ветки бесконечно короткими.

И, наконец, существует различие между ординарными случаями, когда H уменьшается или имеет значение, очень близкое к минимальному, и очень редкими случаями, когда H имеет значение, сильно отличающееся от минимального, и тем не менее возрастает.

В последних случаях H может достичь, вероятно, за очень короткое время максимального значения. Затем от этого значения H начнет уменьшаться до хорошо знакомого минимального значения.

Париж, 6 апреля 1895 г.

ДИСКУССИЯ ОБ ОСНОВАНИЯХ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ^[1]

И. ЛОШМИДТ

О СОСТОЯНИИ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЦ С УЧЕТОМ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ *

Тепловое равновесие в газах

⟨...⟩ Именно газообразное состояние является наиболее подходящим для математического описания движения атомов, и в этой области достигнуты результаты, образующие прочнейшую основу современной молекулярной теории. Хотя сейчас вовсе не решено, что для всех агрегатных состояний должны быть одинаковыми условия теплового равновесия, все же кажется разумным взглянуть, что же достоверного выяснила на сегодняшний день новая теория газов по вопросу о тепловом равновесии в вертикальном столбе воздуха, на который действует тяготение.

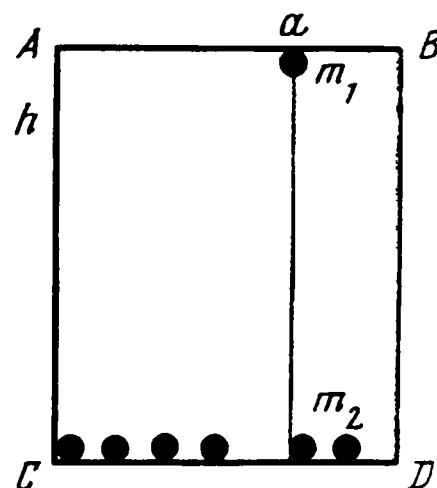
Критерием здесь являются основополагающие работы Максвелла, а именно, статья «On the dynamical theory of gases» (Phil. Mag., 1868, vol. (5) 35, p. 216). В ней говорится так: «Полученный результат говорит о том, что температура газа, который находится в состоянии теплового равновесия, не зависит от высоты. Следствием этого является, как было доказано ранее, необходимость этой независимости температуры от высоты для любого вещества».

Максвелл допускал это натянутое расширение закона на все вещества, ибо он считал, что в противном случае делается возможным непрерывное превращение тепла в работу.

Как уже отмечалось, в этом заключении я не вижу ничего абсурдного. Для нашей цели, заключающейся в том, чтобы уяснить основания максвелловского закона о независимости температуры от высоты столба газа, важными являются слова, следующие непосредственно за приведенными выше: «Если мы примем этот закон о независимости температуры за действительно существующий и затем исследуем свое предположение, то мы увидим, что если не выполняется равенство $\xi^4 = 3\xi^2\bar{\xi}^2$, то результат должен быть иным. Это равенство выведено из закона распределения молекул по скоростям, который мы получили прежде из иных соображений. Поэтому, пожалуй, можно этот закон температур, если он верен, в известном смысле рассматривать как подтверждение закона распределения скоростей».

* *Loschmidt J.* Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft.— Wien. Ber., 1876, Bd. 73, Abt. 2, S. 128—142. Пер. О. В. Кузнецовой.

Теперь рассмотрим несколько подробнее максвелловский вывод этого столь важного закона распределения скоростей атомов. Он приведен на с. 185 цитированной статьи. Здесь сделано предположение, что большую часть времени молекулы газа движутся прямолинейно и, лишь когда две молекулы подходят очень близко друг к другу, включаются молекулярные силы взаимодействия, и влияние их на движение обеих молекул при таких обстоятельствах можно описать с помощью теории центральных сил.



Сразу видно, что при этом предположении о взаимодействии внешних сил тяготение просто исключается. Ибо под действием сил тяготения траектории молекул между двумя столкновениями являются параболическими кривыми, и ни о каком применении теории центральных сил в такой ситуации не может быть и речи.

Таким образом, нельзя применять закон распределения, полученный в предположении об отсутствии внешних сил, а именно, сил тяготения, к задаче, в которой речь идет как раз об установлении влияния сил тяготения¹.

Позволю себе привести еще один пример, поясняющий, что равенство температур всех горизонтальных слоев газа является сомнительным.

В призматическом сосуде $ABCD$ на рисунке находится n простых атомов, каждый массы m . Мы полагаем, что молекулярная сила, действующая между атомами и стенками сосуда, подобна силе, возникающей между упругими шарами, а единственной внешней силой является сила тяготения. Начальное состояние системы определим следующим образом.

Один из n атомов m_1 поместим на верхней стенке сосуда AB , тогда как остальные $n-1$ остаются лежать на дне сосуда в абсолютном покое. Пусть теперь атом m_1 падает с высоты h на дно сосуда с начальной скоростью нуль. Если исходная точка a выбрана таким образом, что в точке падения m_1 на CD не окажется никакого другого атома, то m_1 будет непрерывно колебаться с неравномерной скоростью, пробегая вверх и вниз путь h . Во избежание этого выберем точку a так, чтобы при падении m_1 эксцентриситетно столкнулся с атомом m_2 .

Тогда живая сила mgh , которой в момент соударения обладал атом m_1 , распределится между m_1 и m_2 , и они оба поднимутся над дном сосуда по параболическим траекториям. Потом они наверняка отразятся от стенок сосуда, снова достигнут дна, столкнувшись при этом с другими, еще покоящимися атомами, которые также придут в движение; в конце концов все атомы будут во всех направлениях пересекать пространство, а их скорости будут изменяться в результате беспрестанных соударе-

¹ Вызывают недоверие уравнение (22) $f_1(a)f_2(b)=f_1(a')f_2(b')$ и (23) $M_1a^2+M_2b^2=M_1a'^2+M_2b'^2$ на с. 187 статьи Максвелла. (Примеч. И. Лошмидта)

ний. По истечении некоторого времени в системе установится динамическое равновесное состояние, т. е. средняя живая сила

$$mc^2/2 = \int_0^{\tau} \frac{mv^2}{2} dt/\tau,$$

усредненная по большому времени τ , будет одинаковой для всех атомов.

В этом состоянии средняя живая сила атомов, находящихся в определенной горизонтальной плоскости, равняется

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \sum_0^N \frac{mv^2/2}{N},$$

где N — достаточно большое число, обозначающее количество атомов, находящихся в плоскости. Далее, прежде всего ясно, что во всяком случае на самом верхнем горизонтальном уровне $mv^2/2$ должно быть равно нулю, так как когда-либо подняться до этого уровня атом сможет только при условии, что все остальные в это мгновение неподвижно лежат на дне и обладают только вертикальной составляющей движения.

Этот труднопредставимый случай, при котором может быть достигнут максимум живой силы на верхней границе сосуда, обладает малой вероятностью. Очень вероятно, что при n , значительно большем единицы, атом никогда не достигнет этой границы. Из этого обстоятельства следует, что в качестве верхней границы, которой атомы системы вообще еще достигают и где, следовательно, $mv^2/2=0$, мы рассматриваем другую горизонтальную плоскость z , расположенную непосредственно ниже под слоем очень незначительной толщи Δz .

Впрочем, следует относиться с осторожностью к утверждению, что если в некоей системе установилось так называемое стационарное состояние, возникшее из любого начального состояния, то это усредненное состояние теперь на все времена будет самосохраняться. Я полагаю, напротив, что такого рода предсказания с полной уверенностью можно делать лишь на небольшое время.

Ибо если в вышеупомянутом случае, когда по прошествии достаточного времени τ установится стационарное состояние, вдруг изменить на противоположные направления скорости всех атомов, то тем самым мы получим начальное состояние, которое обладает всеми чертами стационарного. Вероятно, долгое время это будет справедливо, но постепенно стационарное состояние будет как бы разрушаться, и по прошествии времени τ непременно снова образуется наше начальное состояние: один-единственный атом будет обладать всей живой силой системы и в результате упругого соударения поднимается к верхней стенке сосуда, в то время как все остальные останутся неподвижно лежать на своих старых местах на дне.

Очевидно, во всякой произвольной системе будет обращен весь ход событий, если мгновенные скорости всех частиц примут противоположные направления.

Знаменитая проблема: как сделать, чтобы некое событие не состоялось,— тем самым хотя и не находит решения, однако получает четкую формулировку, которая состоит в простом приказе: сразу обратить мгновенные скорости всех атомов во Вселенной.

А ПУАНКАРЕ

О ЗАДАЧЕ ТРЕХ ТЕЛ И УРАВНЕНИЯХ ДИНАМИКИ *

§ 8. Использование интегральных инвариантов

Интерес к интегральным инвариантам возникает благодаря следующей теореме, которую мы в дальнейшем будем часто использовать.

Выше [§ 1] мы определили устойчивость, говоря, что движущаяся точка P должна оставаться на конечном расстоянии от своего начального положения; однако иногда устойчивость понимается в некотором другом смысле. Для того чтобы имела место устойчивость, необходимо, чтобы точка P по истечении достаточно долгого времени возвращалась если не к своему первоначальному положению, то, по крайней мере, к положению, сколь угодно близкому к этому начальному положению.

Пуассон¹ имеет в виду устойчивость именно в этом последнем смысле. Когда он показывал, что, если учесть вторые степени масс, главные оси остаются инвариантными, он был заинтересован только в том, чтобы показать, что разложение главных осей в ряды содержат только периодические члены вида $\sin \alpha t$ или $\cos \alpha t$ или смешанные члены вида $t \sin \alpha t$ или $t \cos \alpha t$, не включая никаких вековых членов вида t или t^2 . Это не означает, что главные оси не могут превосходить некоторой определенной величины, так как смешанный член $t \cos \alpha t$ может возрастать сколь угодно; это значит только, что главные оси бесконечно много раз возвращаются к их первоначальным значениям.

Применима ли устойчивость в смысле Пуассона ко всем решениям? Пуассон так не думал, так как его доказательство явным образом предполагало, что средние движения являются несоизмеримыми; оно, следовательно, неприменимо к любым произвольно выбранным начальным условиям движения.

Существование асимптотических решений, которое будет установлено нами ниже, является достаточным доказательством того, что если начальное положение точки P выбрано надлежащим образом, то точка P не будет проходить бесконечно много раз как угодно близко к этому начальному положению.

Но я предполагаю установить, что в частном случае задачи трех тел можно бесконечным числом способов выбрать начальное положение P так, что она бесконечно много раз как угодно близко возвращается к своему начальному положению.

* *Poincaré H.*— *Acta Math.*, 1890, vol. 13, p. 1—270. Перепеч в *Oeuvres Henri Poincaré*. P.: Gauthier-Villars, 1952, vol. 7, p. 262—479. Пер. И. С. Алексеева.

¹ *Poisson S. D.*— *Nouv. Bull. Sci. Soc. Philomat. Paris*, 1808, vol. 1, p. 191; *Mém. Acad. Roy. Sci. Inst. France*, 1827, vol. 7, p. 199.

Другими словами, будет иметься бесконечное число частных решений задачи, которые не обладают устойчивостью во втором смысле слова — в смысле Пуассона; но будет иметься также бесконечное число решений, которые обладают ею. Я хотел бы добавить, что первые можно рассматривать как «исключительные». В дальнейшем я попытаюсь сделать более ясным точный смысл, который я связываю с этим словом.

Пусть $n=3$ и x_1, x_2, x_3 представляют собой координаты точки P в пространстве.

ТЕОРЕМА 1. Допустим, что точка P остается на конечном расстоянии и что объем $\int dx_1 dx_2 dx_3$ представляет собой интегральный инвариант; если рассмотреть любую произвольно выбранную область r_0 , то, какой бы малой ни была эта область, будут существовать траектории, которые пересекают ее бесконечно много раз.

В частности, допустим, что P не покидает некоторой ограниченной области R . Объем этой области R я буду обозначать через V .

Представим себе теперь очень малую область r_0 и обозначим через v объем этой области. Через каждую точку r_0 проходит траектория, которую можно рассматривать как описываемую движущейся точкой согласно закону, определенному нашими дифференциальными уравнениями. Рассмотрим, далее, бесконечное число движущихся точек, заполняющих область r_0 в момент времени, равный нулю, а затем движущихся в соответствии с указанным законом. В момент времени τ они заполнят определенную область r_1 , в момент 2τ — область r_2 и т. д., а в момент времени $n\tau$ — область r_n . Я могу предположить, что τ настолько велико, а r_0 настолько мало, что r_0 и r_1 не имеют ни одной общей точки.

Поскольку объем является интегральным инвариантом, различные области $r_0, r_1, \dots, r_n$ будут иметь один и тот же объем v . Если бы эти области не имели общих точек, то полный объем был бы большим, чем nv ; но, так как все эти области расположены внутри R , полный объем меньше, чем V . Если имеет место неравенство

$$n > \frac{V}{v},$$

то с необходимостью по крайней мере две из наших областей должны иметь общую часть. Пусть этими двумя областями будут r_p и r_q ($q > p$). Если r_p и r_q имеют общую точку, то ясно, что общую точку должны иметь также r_0 и r_{p-q} .

В более общем случае, если нельзя найти k областей, имеющих общую точку, тогда любая точка в пространстве может принадлежать не более чем $(k-1)$ областям $r_0, r_1, \dots, r_n$. Полный объем, занятый этими областями, будет тогда больше, чем $nv/(k-1)$. Если, далее,

$$n > (k-1) \frac{V}{v},$$

то должно быть k областей, имеющих общую часть. Пусть этими областями будут

$$r_{D_1}, r_{D_2}, \dots, r_{D_k}.$$

Тогда

$$r_0, r_{p_2-p_1}, r_{p_3-p_1}, \dots, r_{r_k-p_1}$$

будут иметь общую часть.

Рассмотрим теперь этот вопрос с другой точки зрения. По аналогии с терминологией предыдущего раздела мы будем говорить, что область r_n является n -м консеквентом r_0 , а r_0 есть n -й антецедент r_n .

Предположим далее, что r_p является первым, следующим за r_0 консеквентом, который имеет общую часть с r_0 . Пусть r_0' будет этой общей частью; пусть s_0' будет p -й антецедент r_0' , который также будет частью r_0 , так как его p -й консеквент есть часть r_p .

Наконец, пусть r_{p_1}' будет первым из консеквентов r_0' , который имеет общую часть с r_0' ; пусть r_0'' будет эта общая часть; ее p_1 -й антецедент будет частью r_0' и, следовательно, частью r_0 , а ее $(p+p_1)$ -й антецедент, который я буду обозначать через s_0'' , будет частью s_0' и, следовательно, частью r_0 .

Таким образом, s_0'' будет частью r_0 , так же как его p -го и $(p+p_1)$ -го консеквентов.

Продолжая рассуждать таким же образом, мы можем образовать r_0''' из r_0'' точно так же, как мы образовали r_0'' из r_0' и r_0' из r_0 , подобным же образом мы образуем $r_0^{IV}, \dots, r_0^n, \dots$

Я буду предполагать, что первый из последовательных консеквентов r_0^n , который имеет общую часть с r_0^n , будет консеквентом порядка p_n .

Я буду обозначать через s_0^n антецедент порядка $p+p_1+p_2+p_n$ для r_0^n .

Тогда s_0^n будет частью r_0 , равно как и его n консеквентов порядков:

$$p, p+p_1, p+p_1+p_2, \dots, p+p_1+p_2+p_3+\dots+p_{n-1}.$$

Более того, s_0^n будет частью s_0^{n-1} ; s_0^{n-1} будет частью s_0^{n-2} и т. д.

Следовательно, будут существовать точки, которые одновременно принадлежат области $r_0, s_0', s_0'', \dots, s_0^n, s_0^{n+1}, \dots$ до бесконечности. Совокупность этих точек образует область σ , которая может сводиться к одной или нескольким точкам.

В таком случае область σ будет частью r_0 и его консеквентов порядков: $p, p+p_1, \dots, p+p_1+\dots+p_n, p+p_1+\dots+p_n+p_{n+1}, \dots$ до бесконечности.

Иными словами, все траектории, начинающиеся в одной из точек σ , будут проходить через область r_0 бесконечно много раз, что и требовалось доказать.

Следствие. Из предыдущего следует, что существует бесконечное число траекторий, которые могут проходить через область r_0 бесконечно много раз; но могут также существовать и другие траектории, которые пересекают эту область лишь конечное число раз. Сейчас я попробую объяснить, почему эти последние траектории могут рассматриваться как «исключительные».

Поскольку это выражение само по себе не имеет какого-либо точного смысла, я прежде всего обязан дополнить его определение.

Условимся говорить, что отношение вероятности того, что начальное положение движущейся точки P принадлежит некоторой определенной области r_0 , к вероятности того, что это начальное положение принадлежит другой области r_0' , равно отношению объема r_0 к объему r_0' .

Определяя таким образом вероятности, я предлагаю считать, что вероятность того, что некоторая траектория, начинающаяся в некоторой точке r_0 , не проходит через эту область более чем k раз, равна нулю, каким бы большим ни было k и какой бы малой ни была r_0 . Это и есть то, что я имею в виду, утверждая, что траектории, которые пересекают r_0 только конечное число раз, являются исключительными.

Я предполагаю, что начальное положение точки P принадлежит r_0 , и намереваюсь вычислить вероятность того, что траектория, начинающаяся в этой точке, проходит через r_0 не более чем $k+1$ раз в промежуток времени от 0 до $n\tau$.

Мы видели, что если объем v области r_0 таков, что

$$n > \frac{kV}{v},$$

то можно найти $k+1$ областей, которые я обозначу через

$$r_0, r_{\alpha_1}, r_{\alpha_2}, \dots, r_{\alpha_k}$$

и которые будут иметь общую часть. Пусть s_{α_k} — эта общая часть, и пусть s_0 — ее antecedent порядка α_k ; обозначим через s_p p -й консеквент s_0 .

Я утверждаю, что если начальное положение P принадлежит s_0 , то траектория, начинающаяся в этой точке, пересекает по крайней мере $k+1$ раз область r_0 за промежуток времени между 0 и $n\tau$. В частности, движущаяся точка, которая описывает эту траекторию, будет в области s_0 в момент времени 0, в s_p — в момент времени $p\tau$ и в s_n — в момент времени $n\tau$. Она, следовательно, должна проходить в промежуток времени между 0 и $n\tau$ через следующие области:

$$s_0, s_{\alpha_k - \alpha_{k-1}}, s_{\alpha_k - \alpha_{k-2}}, s_{\alpha_k - \alpha_2}, s_{\alpha_k - \alpha_1}, s_{\alpha_k}.$$

Теперь я утверждаю, что все эти области являются частями r_0 . В частности, s_{α_k} является частью r_0 по определению; s_0 есть часть r_0 вследствие того, что ее α_k -й консеквент s_{α_k} есть часть r_{α_k} ; и в общем случае, $s_{\alpha_k - \alpha_i}$ будет частью r_0 вследствие того, что ее α_i -й консеквент s_{α_k} есть часть r_{α_i} .

Следовательно, движущаяся точка пересекает область r_0 по крайней мере $k+1$ раз, что и требовалось доказать.

Пусть теперь σ_0 будет частью r_0 , которая не принадлежит ни s_0 , ни какой-либо другой подобной области, так что траектории, начинающиеся в различных точках σ_0 , не проходят через r_0 по крайней мере $k+1$ раз в течение промежутка времени между 0 и $n\tau$. Пусть объем σ_0 будет w .

Искомая вероятность, т. е. вероятность того, что наша траектория не пересечет область r_0 в течение указанного промежутка времени $k+1$ раз, будет тогда равна ω/v .

По предположению никакая траектория, начинающаяся в σ_0 , не пересекает $k+1$ раз r_0 и тем более не пересекает $k+1$ раз σ_0 . Тогда имеем

$$\omega < \frac{kV}{v},$$

и наша вероятность будет меньше чем

$$kV/nv.$$

Как бы велико ни было k и каким бы малым ни было v , всегда можно взять n настолько большим, что это выражение будет как угодно малым. Таким образом, вероятность того, что наша траектория, начинающаяся в некоторой точке r_0 , не пересекает эту область более чем k раз в промежуток времени от нуля до ∞ , равна нулю, что и требовалось доказать.

Расширение теоремы 1. Мы допустили, что

1. $n=3$.

2. Объем является интегральным инвариантом.

3. Точка P остается на конечном расстоянии.

Теорема остается справедливой и тогда, когда объем не является интегральным инвариантом при условии, что существует еще какой-либо другой положительный инвариант

$$\int M dx_1 dx_2 dx_3.$$

Она все еще верна, если $n>3$, если существует некоторый положительный инвариант

$$\int M dx_1 dx_2 dx_3$$

и если к $x_1, x_2, \dots, x_n$ — координатам точки P в n -мерном пространстве предъявляется требование оставаться конечными.

Справедливо даже еще более сильное утверждение.

Предположим, что $x_1, x_2, \dots, x_n$ не остаются конечными, но положительный интегральный инвариант

$$\int M dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

распространенный по всему n -мерному пространству, имеет конечное значение. В таком случае теорема все еще будет истинной.

Имеет место один часто встречающийся случай.

Предположим, что известен один из интегралов уравнений

$$dx_n/dt = X_n, \quad n=1, 2, \dots, n,$$

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{const.}$$

Если $F = \text{const}$ представляет собой общее уравнение системы замкнутых поверхностей в n -мерном пространстве, если, иными словами, F есть

однородная функция, которая становится бесконечной всякий раз, когда одна из переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$ обращается в бесконечность, то очевидно, что $x_1, x_2, \dots, x_n$ всегда будут оставаться конечными, поскольку F сохраняет некоторое конечное постоянное значение; в таком случае условия теоремы удовлетворяются.

Но предположим, что поверхности $F = \text{const}$ не являются замкнутыми; тем не менее может случиться, что положительный интегральный вариант

$$\int M dx_1 dx_2, \dots dx_n,$$

распространенный на все множество таких значений x , для которых

$$C_1 < F < C_2,$$

имеет конечное значение; в таком случае теорема все еще будет верна.

А ПУАНКАРЕ

МЕХАНИЦИЗМ И ОПЫТ * [2]

Каждый знаком с механистическим пониманием мира, которым соблазнилось немало уважаемых людей, а также с различными формами, в облачении которых оно выступает.

Одни представляют материальный мир составленным из атомов, которые движутся по прямым линиям благодаря своей инерции; скорость и направление этого движения не могут изменяться, кроме как при столкновении двух атомов.

Другие допускают существование действия на расстоянии и полагают, что атомы влияют друг на друга путем притяжения (или отталкивания), которое зависит от расстояния между ними согласно некоторому закону.

Первая точка зрения, очевидно, является лишь частным случаем второй; то, что я собираюсь сказать, будет верным как с первой, так и со второй из них. Наиболее существенные выводы будут применимы также и к механицизму картезианского типа, в котором предполагается непрерывность материи.

Возможно, здесь было бы уместным обсудить те метафизические трудности, которые лежат в основе упомянутых концепций; однако я не обладаю авторитетом, необходимым для этого. Вместо того чтобы обсуждать с читателями этого журнала то, в чем они разбираются лучше меня, я предпочту поговорить о вещах, с которыми они менее знакомы, но которые могут представить для них косвенный интерес.

Я намереваюсь коснуться тех трудностей, с которыми столкнулись механицисты, желая согласовать свою систему с экспериментальными

* Poincaré H.— Rev. Metaphys. et Morale, 1893, vol. 1, p. 534—537. Пер. И. С. Алексеева

фактами, а также тех усилий, которые они предприняли с целью преодолеть или обойти эти трудности.

Согласно механистической гипотезе все явления должны быть *обратимы*; например, звезды могли бы двигаться по своим орбитам вспять по времени, не нарушая закона Ньютона; это было бы справедливо и для любого другого закона притяжения. Следовательно, этот факт не является специфическим для астрономии; обратимость представляет собой необходимое следствие всех механистических гипотез.

Напротив, опыт демонстрирует ряд необратимых явлений. Например, если привести в соприкосновение теплое и холодное тела, первое будет отдавать свое тепло второму; противоположное явление не происходит никогда. Холодное тело не только не возвращает тепла, отобранного от горячего тела, когда оно находилось с ним в непосредственном соприкосновении; к каким бы ухищрениям мы ни прибегали, используя другие промежуточные тела, возвращение тепла будет невозможным, по крайней мере, если приобретение, достигнутое таким способом, не компенсируется равной или большей потерей. Другими словами, если некоторая система тел может переходить от состояния *A* в состояние *B* по определенному пути, то она не может вернуться из *B* в *A* ни по тому же самому пути, ни по какому-либо другому. Именно это обстоятельство имеют в виду, когда говорят, что не существует не только *непосредственной обратимости*, но также не существует даже *косвенной обратимости*.

Предпринималось много попыток избежать этого противоречия; первой из них была гипотеза Гельмгольца о «скрытых движениях». Вспомним эксперимент, сделанный Фуко в Пантеоне с очень длинным маятником. Это устройство кажется медленно поворачивающимся, что указывает на вращение Земли. Наблюдатель, который ничего не знал о вращении Земли, определенно сделал бы отсюда вывод, что механические явления необратимы. Маятник всегда поворачивается в одну и ту же сторону, и никакими способами нельзя заставить его поворачиваться в противоположную сторону: для того чтобы сделать это, понадобилось бы изменить направление вращения Земли. Такое изменение, конечно, является неосуществимым, однако мы можем его себе представить; это было бы не так для человека, который убежден в неподвижности нашей планеты.

Нельзя ли представить себе, что и в мире молекул существуют подобные движения, которые скрыты от нас, которые мы не можем учесть и направление которых изменить мы не в силах?

Это объяснение привлекает, однако оно оказывается недостаточным. Оно показывает, почему не существует *непосредственной* обратимости, но можно показать, что оно еще требует *косвенной* обратимости.

Англичане предложили гипотезу совершенно другого рода. Чтобы разъяснить ее смысл, я прибегну к услугам сравнения: если имеется 100 кг пшеницы и одно зерно ячменя, то спрятать это зерно в пшенице очень легко, но отыскать его снова почти невозможно, так что это явление кажется в некотором смысле необратимым. Это происходит потому, что зерна малы и их много; подобным образом кажущаяся необрати-

мость природных процессов обусловлена тем обстоятельством, что молекулы слишком малы и их слишком много, чтобы наши грубые органы чувств могли иметь дело с ними.

Для того чтобы сделать это объяснение более доходчивым, Максвелл придумал фантастического «демона», чьи глаза являются достаточно острыми для того, чтобы различать молекулы, а руки — достаточно малыми и проворными, чтобы хватать их. Для такого «демона», если верить механистам, не составило бы никакого труда заставить тепло перейти от холодного тела к горячему.

Развитие этой идеи послужило началом возникновения кинетической теории газов, которая вплоть до настоящего времени представляет собой наиболее серьезную попытку примирения механизма и опыта.

Однако все эти трудности остались непреодоленными. Теорема, которую легко доказать, говорит нам, что ограниченный мир, подчиняющийся только законам механики, всегда будет проходить через состояние, очень близкое к его начальному состоянию. С другой стороны, согласно принятым экспериментально установленным законам (если приписывать им абсолютную справедливость и если хотеть доводить до крайностей их следствия) Вселенная стремится к некоторому определенному конечному состоянию, от которого она никогда не сможет отклониться. В этом конечном состоянии, которое будет представлять собой своего рода смерть, все тела будут находиться в покое при одной и той же температуре.

Я не знаю, было ли замечено то, что английские кинетические теории не могут выпутаться из указанного противоречия. Согласно этим теориям мир сначала стремится к состоянию, в котором он остается долгое время без заметных изменений, и это согласуется с опытом. Однако он остается в этом состоянии не всегда, если теорема, упомянутая выше, не нарушается; он просто находится в нем чрезвычайно долгое время — время, которое тем больше, чем более многочисленными являются молекулы. Это состояние будет не окончательной смертью Вселенной, а своего рода сном, от которого она пробудится через миллионы миллионов столетий.

Согласно этой теории для того чтобы наблюдать переход тепла от холодного тела к горячему, вовсе не обязательно обладать острым зрением, разумом и проворством «демона» Максвелла — для этого достаточно иметь лишь немного терпения.

Было бы хорошо, если бы можно было остановиться на этом в надежде, что в один прекрасный день телескопы покажут нам некий мир, находящийся в процессе пробуждения, где законы термодинамики имеют обратное направление.

К несчастью, возникают другие противоречия, для устранения которых Максвелл предпринял немало хитроумных усилий. Однако я не уверен, что ему удалось достичь успеха. Проблема оказывается настолько сложной, что с ней невозможно иметь дело, соблюдая все требования строгости. Приходится выдвигать определенные упрощающие гипотезы;

но являются ли они законными и согласующимися между собой? Я не думаю. Я не хочу здесь вдаваться в их обсуждение, однако, для того чтобы усомниться в рассуждении, у которого посылки явным образом противоречат заключению, где мы находим обратимость в посылках и необратимость в заключении, нет необходимости в долгой дискуссии.

Итак, трудности, о которых мы говорили, не преодолены до сих пор, и вполне возможно, что они не будут преодолены никогда. Если экспериментальные законы окажутся действительно отличными от теоретических, то это определенно будет окончательным приговором механицизму.

Э ЦЕРМЕЛО [3]

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ ДИНАМИКИ И О МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ *

Во второй части замечательной работы Пуанкаре о задаче трех тел¹ доказана теорема, из которой следует, что обычное описание теплового движения молекул, на котором основана, например, кинетическая теория газов, требует существенной модификации для согласования с термодинамическим законом возрастания энтропии. Теорема Пуанкаре утверждает, что *в системе материальных точек, находящихся под действием сил, которые зависят только от положения в пространстве, вообще говоря, любое состояние движения (характеризуемое координатами и скоростями) должно повторяться сколь угодно часто если не с абсолютной точностью, то, по крайней мере, с любой произвольно заданной степенью приближения при условии, что координаты и скорости не могут возрасти до бесконечности*. Поэтому в такого рода системе необратимые процессы невозможны, так как (кроме сингулярного начального состояния) никакая однозначная непрерывная функция переменных, характеризующих состояние (типа энтропии), не может непрерывно увеличиваться; если имеет место некоторое конечное увеличение, то должно быть соответствующее уменьшение, когда достигается возвращение к начальному состоянию. В вышеупомянутой работе Пуанкаре применил свою теорему для астрономического обсуждения устойчивости Солнечной системы; он, по-видимому, не заметил ее применимости к системам молекул и атомов и, таким образом, к механической теории тепла, несмотря на то что он проявлял особый интерес к фундаментальным вопросам термодинамики и, используя другой метод, пытался показать², что необратимые процессы не всегда могут быть объяснены с помощью гельмгольцевской теории [4] «моноциклических

* Zermelo E — Ann. Phys., 1896, Bd. 57, S. 485—494. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Poincaré H — Sur les équations de la dynamique et le problème des trois corps — Acta Math., 1890, vol. 13, p. 1—270. Теорема, о которой идет речь, находится на с. 67—72.

² Poincaré H — C. r. Acad. sci. P., 1889, vol. 108, p. 550—552; Vorlesungen über Thermodynamik, S. 294—296.

систем»³. Не предполагая знакомства с объемистой и для многих физиков трудно доступной работой Пуанкаре, я наметчу здесь простейшее возможное доказательство вышеупомянутой теоремы.

Пусть N — число материальных точек; тогда будет иметься $n = 3N$ величин, характеризующих состояние, т. е. $3N$ координат и $3N$ компонент скоростей, которые мы будем обозначать через $x_1, x_2, \dots, x_n$. Производные координат по времени будут идентичны соответствующим скоростям; производные скоростей, т. е. ускорения, будут представлять собой силы, которые согласно нашему предположению являются однозначными непрерывными функциями координат. Первые, следовательно, будут не зависящими от координат, а последние — от скоростей, так что дифференциальные уравнения движения будут иметь вид

$$dx_\mu/dt = X_\mu(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\mu = 1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

где ни одна из функций X_μ не зависит от соответствующей переменной x_μ ; таким образом, мы имеем соотношение

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} = 0. \quad (2)$$

Для системы дифференциальных уравнений первого порядка типа (1) произвольному начальному состоянию P_0

$$x_1 = \zeta_1, \quad x_2 = \zeta_2, \dots, x_n = \zeta_n \quad (t = t_0)$$

соответствует некоторое определенное состояние P в момент времени t , выражаемое с помощью интеграла (1):

$$x_\mu = \Phi_\mu(t - t_0, \zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n) \quad (\mu = 1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

где Φ_μ являются однозначными непрерывными функциями всех своих аргументов, которые безотносительно к выбору начального момента времени t_0 определяются только с помощью функций X_μ . Эти соотношения в равной степени справедливы для предыдущих или последующих моментов времени, т. е. как для отрицательных, так и для положительных значений $t - t_0$; начальное состояние P_0 представляет собой произвольно выбранную фазу движения, которая не обязательно должна предшествовать какой-либо другой фазе. Подобным образом любой области g_0 , заполненной начальными состояниями и описываемой с помощью соотношений вида

$$F(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n) < 0,$$

соответствует определенная преобразованная область $g = g_t$ в момент времени t . Этим областям соответствуют n -кратные интегралы

$$\gamma_0 = \int d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_n,$$

³ *Helmholtz H.* — Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. B., 1884, Bd 159, S. 311, 755; *J. Reine und Angew. Math.*, 1884, Bd 97, S. 111, 317.

которые мы будем называть «протяженностью» g_0 , и, вообще говоря, протяженность g :

$$\gamma = \int dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

Однако для специального случая, когда функции X_n удовлетворяют условию (2)⁴, теорема Лиувилля утверждает, что второй интеграл равен первому и действительно не зависит от времени, как бы ни выбирались области g_0 или g (каждая из которых определяет другую). Таким образом, можно написать

$$d\gamma = dx_1 dx_2 \dots dx_n = \text{const.} \quad (4)$$

Будущие состояния, которые соответствуют начальным состояниям в любой области, будут заполнять в заданный момент времени область одинаковой протяженности.

Некоторая произвольная область g_0 состояний, следовательно, непрерывно переходит в некоторую новую область $g = g_t$, «фазы» ее изменения всегда имеют одну и ту же протяженность γ . Все эти «последующие» фазы $g_t (t > 0)$, взятые вместе, образуют другую непрерывную область G_0 — «будущее» g_0 , т. е. совокупность всех состояний, которые возникают из g_0 когда-либо в будущем за некоторое конечное время. Эта область $G = G_0$ будет конечной и будет иметь конечную протяженность $\Gamma \geq \gamma$, если предположить, что величины $x_1, x_2, \dots, x_n$ никогда не могут превзойти определенных конечных предельных значений для всех начальных состояний в g_0 . Когда область g изменяется со временем, все ее «последующие фазы» за то же самое время будут изменяться в свои следующие фазы, а G тоже изменяется так, что она представляет собой в каждый момент времени t «будущее» соответствующей фазы g_t . Согласно определению будущего это изменение должно осуществляться таким образом, что, в то время как прежние состояния могут покинуть G , ни одно новое состояние не может войти в нее: каждая фаза G включает в себя все последующие фазы, так что протяженность Γ может *только уменьшаться*. Но, поскольку согласно (4) эта протяженность должна оставаться постоянной, состояния, которые покидают G , не могут заполнять область конечной протяженности, так что их число будет крайне мало по сравнению с числом остающихся состояний; поэтому мы можем назвать их *сингулярными*. Далее, если g_0 содержится в G_0 , то, следовательно, полностью или почти полностью содержится также и в каждой следующей фазе G_t — будущем g_t для как угодно большого промежутка времени t . Но это означает, что в g_t всегда существуют состояния, которые впоследствии преобразуются в состоянии g_0 , и, наоборот, в g_0 существуют состояния, которые по истечении времени t снова возвратятся в g_t . Эти последние состояния находятся в любой части этой области, как бы мала ни была эта часть, к которой применимы те же условия, что и к g_0 . Они будут взаимосвязанными, так как каждое возвращающееся состояние должно быть окружено некоторой окрест-

⁴ Jacobi. Dynamik, S. 93; Kirchhoff Theorie der Wärme, S. 142—144.

ностью состояний, которые также являются возвращающимися. Поэтому эти состояния заполняют всю область g_0 , за исключением сингулярных состояний, полная протяженность которых равна нулю. Если исключить все эти сингулярные состояния, то для любого конечного промежутка времени τ будет существовать некоторая область g' , которая больше не обязана быть непрерывной, но все еще содержит подавляющее большинство состояний g_0 . Эти состояния g' всегда будут возвращаться по истечении некоторого произвольного времени и, следовательно, будут возвращаться бесконечно часто, подходя как угодно близко к их первоначальным значениям, если только g_0 выбрана достаточно малой.

Мы доказали теорему Пуанкаре вполне общим образом, хотя для нашей теперешней цели достаточно показать, что состояния из g_0 будут возвращаться по крайней мере *однажды* в g_0 . Из этого непосредственно следует, что *не может существовать однозначной непрерывной функции $S=S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ состояния, которая всегда возрастает для всех начальных состояний в некоторой области, какой бы малой ни была эта область.* Поскольку тогда S возростала бы от некоторой величины, меньшей чем R , до некоторой величины, большей R , за промежуток времени τ для какого-то начального состояния P_0 ; то же самое было бы также справедливым для всех состояний в некоторой окрестности g состояния P_0 , но для всех состояний этой области, которые возвращаются, эта функция должна была бы снова убывать.

Этот результат можно также доказать непосредственно очень простым образом. Если функция S непрерывно возрастает для всех начальных состояний из области g , то она должна так же вести себя для всех состояний, принадлежащих к большей области G — будущему области g , а тогда согласно (4) n -кратный интеграл по G

$$\int S dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

должен *непрерывно возрастать*. Но это невозможно, так как область интегрирования G может измениться только благодаря утрате сингулярных состояний, которые не имеют конечной протяженности, так что значение этого интеграла должно оставаться *постоянным*.

Интерпретация и доказательство этой теоремы становятся особенно ясными для случая $n=3$, когда в качестве переменных x_1, x_2, x_3 выступают пространственные координаты материальной точки. Тогда уравнение (1) в соединении с (2) или (4) определяют *стационарное течение несжимаемой жидкости в замкнутом сосуде*, если величины x_μ не могут возрасти неограниченно. Определенное «состояние» соответствует здесь некоторой точке в пространстве, а состояние, изменяющееся во времени, соответствует некоторой движущейся точке. Траектории, описываемые этими точками жидкости, «линии тока», взятые в их совокупности, образуют «трубки тока» или «нити тока» в соответствии с тем, исходят ли они от замкнутых кривых или элементов поверхности. В случае стационарного движения они остаются неизменными. Интуитивно

очевидно, что в этом случае все нити тока должны замыкаться сами на себя, потому что жидкость, протекающая по этим нитям, не может ни просачиваться сквозь стенки трубок, ни накапливаться где-нибудь внутри них. Из этого следует, что каждая конечная частица жидкости всегда должна снова возвратиться как угодно близко к любому положению, если сделать нити тока достаточно тонкими и подождать достаточно долгое время. Конечно, существуют также и невозвращающиеся сингулярные линии тока, например, такие, которые *асимптотически приближаются* к какому-нибудь твердому телу, погруженному в жидкость, или к полости между другими линиями тока, расходящимися в разные стороны и отклоняющимися друг от друга; однако такие линии не могут образовать нить тока конечной толщины. С другой стороны, если течение обладает *потенциалом скоростей*, то в полностью замкнутом сосуде этот потенциал обязательно должен быть многозначным, в то время как вышеупомянутая функция S должна быть однозначной. Для более общего случая $n > 3$ та же самая аналогия также часто будет иметь эвристическое значение, можно, используя ту же самую терминологию, интерпретировать уравнения (1) и (2) или (4) как «стационарное течение несжимаемой жидкости в пространстве n измерений».

Таким образом, мы приходим к следующему выводу. *В системе, состоящей из произвольно большого числа материальных точек, ускорения которых зависят исключительно от их положений в пространстве, не может существовать «необратимых» процессов для всех начальных состояний, которые заполняют некоторую область конечной протяженности, какой бы малой она ни была, при условии, что координаты и скорости этих точек никогда не могут превышать конечных предельных значений.*

Данная теорема является даже более общей, поскольку она справедлива, в частности, для произвольной механической системы, характеризуемой обобщенными координатами q_μ и соответствующими импульсами p_μ , уравнения движения которой могут быть записаны в гамильтоновой форме:

$$dp_\mu/dt = \partial H/\partial q_\mu; \quad dq_\mu/dt = -\partial H/\partial p_\mu.$$

Такую систему можно назвать «консервативной», потому что все силы выводимы из некоторого потенциала и, следовательно, механическая энергия сохраняется. Очевидно, что для такой системы

$$\frac{\partial}{\partial p} \frac{dq_\mu}{dt} + \frac{\partial}{\partial q} \frac{dp_\mu}{dt} = 0,$$

и, проводя аналогию с соотношением (2), мы видим, что все следствия, вытекающие из этого соотношения, сохраняют свою справедливость и в данном случае.

Согласно механической теории в ее общепринятом атомистическом варианте, все в природе может быть представлено в виде системы подобного типа: все природные процессы представляют собой не что иное, как движения атомов или молекул, которые рассматриваются либо как

непротяженные точки, либо как агрегаты таких точек и которые взаимодействуют между собой только посредством «центральных сил», определяемых с помощью некоторого потенциала и не зависящих от скоростей. Именно такое допущение пытаются использовать в «кинетической теории газов», когда рассматривают молекулы «идеального газа» как центры отталкивания или как упругие шары, либо (как Больцман) как упругие тела какой-то другой формы, но в любом случае как некую «консервативную» систему в вышеописанном смысле. Однако он также ограничивается рассмотрением короткодействующих отталкивательных сил, действующих между парами молекул.

При такого рода предположениях, основываясь на предыдущих соображениях, невозможно иметь «необратимые» процессы, если только не позволить молекулам разбегаться на бесконечные расстояния или не допустить, что они при известных обстоятельствах могут достигать бесконечно больших скоростей. (Мы исключаем возможность равномерного поступательного перемещения центра масс системы.) Первая из указанных возможностей исключается с помощью специального предположения, что система заключена в сосуде с твердыми стенками; вторая возможность исключается принципом сохранения энергии. Для того чтобы сообщить молекулам бесконечно большую кинетическую энергию, должно быть затрачено бесконечно большое количество работы, что могло бы иметь место лишь в случае очень тесного сближения двух притягивающих друг друга силовых центров. Однако, основываясь на физических соотношениях, мы должны допустить, что на очень малых расстояниях между атомами могут существовать только отталкивательные силы.

Пусть мы имеем газ, заключенный в сосуде с упругими стенками, непроницаемыми для тепла. Вообще говоря, будет существовать бесконечное множество начальных состояний молекул, для которых газ будет претерпевать *постоянные* изменения состояния типа вязкости, теплопроводности или диффузии. Однако будет существовать также гораздо большее число возможных начальных состояний, которые могут быть получены из первых состояний с помощью произвольных бесконечно малых смещений и которые, вместо того чтобы претерпевать необратимые изменения, будут периодически возвращаться к своим начальным состояниям как угодно близко в вышеописанном смысле. То же самое должно быть верным и в тех случаях, когда *действительное* физическое состояние, например температура и энтропия, определяется не мгновенным *состоянием движения*, а скорее некоторой *конечной последовательностью движений*, которая в любом случае определяется начальным состоянием движения и должна повторяться вместе с ним.

Поэтому для того чтобы установить общую справедливость второго начала термодинамики, необходимо предположить, что в природе действительно реализуются **только те начальные состояния, которые ведут к необратимым процессам**, несмотря на их меньшее число, в то время как остальные состояния, являющиеся более вероятными с математической точки зрения, в действительности *не осуществляются*.

Хотя такое предположение является неопровержимым, оно вряд ли согласуется с нашим требованием причинности; и, во всяком случае, сам дух механистического воззрения на природу требует, чтобы мы всегда предполагали, что все *мыслимые* механические начальные состояния физически *возможны*, по крайней мере в определенных рамках, и, конечно, мы должны допустить существование таких состояний, которые образуют подавляющее большинство и в бесконечно малой степени отклоняются от состояний, осуществляющихся в действительности. Напомним, что, строго говоря, все наши законы природы относятся не к точно определенным величинам и процессам, которые никогда нельзя наблюдать с абсолютной точностью, а скорее к определенным интервалам значений, приближений и вероятностей, в то время как сингулярности существуют только как абстрактные предельные случаи. Поэтому обсуждаемое здесь предположение было бы совершенно уникальным для физики, и я не верю, что кто-либо сможет надолго удовлетвориться им.

То, что *не все мыслимые* начальные состояния могут быть согласованы со вторым началом, следует уже из того факта, что в результате обращения направлений скорости всех молекул в некоторой определенный момент времени все временное течение процесса должно измениться на противоположное. И действительно, такого рода критика механического объяснения необратимых процессов уже имела место ранее, и зимой 1894/1895 г. этот вопрос интенсивно дискутировался на страницах журнала «Nature» в связи с замечанием, сделанным Калверуэллом, хотя мне представляется, что удовлетворительное решение так и не было найдено⁵. Не было даже доказано, что физическое состояние газа (которое представляет собой единственную существенную величину) должно быть одним и тем же для одинаковых, но противоположно направленных скоростей всех молекул; если это не является истинным, то мы не можем здесь говорить о действительном обращении процесса, и все еще остается возможность того, что по крайней мере для некоторой протяженной области начальных состояний может иметь место непрерывное возрастание энтропии. Оба этих утверждения представляют собой парадоксы, направленные против вышеизложенных аргументов, и их можно избежать путем применения теоремы Пуанкаре.

Далее необходимо существенно иным образом сформулировать либо принцип Карно — Клаузиуса, либо саму механическую теорию, или даже решиться совершенно отказаться от этой теории. Несущественные модификации, как мне представляется, вряд ли приведут к достижению желаемой цели. Так, например, если сделать межатомные или межмолекулярные силы зависящими от скорости, так что наша теорема больше не будет применима, то в этом случае необходимо также ввести (для того чтобы не нарушить принцип сохранения энергии) дополнительные

⁵ Culverwell E. P. — Nature, 1894, vol. 50, p. 51, 105, 246, 617; 1895, vol. 51, p. 581; Burbury S. H. — Nature, 1894, vol. 51, p. 78, 175, 320, 1895, vol. 52, p. 104; Larmor J. — Nature, 1894, vol. 51, p. 152; Boltzmann L. — Nature, 1895, vol. 51, p. 413, 581.

силы, которые не совершают работы и, следовательно, *направление* которых будет определяться скоростями. Но тогда сила больше не будет силой, действующей между точками согласно закону действия и противодействия, который играет существенную роль для всей атомной теории.

Независимо от того, окажется ли возможным путем надлежащего изменения предположений (как, например, в «Принципах механики» Герца⁶) избежать этих противоречий, в любом случае на основе имеющейся в данное время теории невозможно осуществить механический вывод второго начала без спецификации начального состояния. Точно так же невозможно доказать, что в качестве конечного стационарного состояния будет достигаться хорошо известное распределение по скоростям, как того хотели открывшие это распределение Максвелл и Больцман. Я не вдавался здесь в детальное исследование различных попыток доказательств подобного рода, предпринятых Больцманом и Лоренцем⁷, поскольку вследствие трудностей этого предмета я предпочел как можно яснее объяснить то, что может быть доказано строго и что представляется имеющим наибольшую важность, чтобы тем самым внести вклад в новое обсуждение и окончательное решение этих проблем.

Л. БОЛЬЦМАН

ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЯ ЦЕРМЕЛО ПО ПОВОДУ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ * [5]

Клаузиус, Максвелл и другие уже неоднократно отмечали, что теоремы теории газов имеют характер статистических истин. Я часто указывал с максимально возможной для меня ясностью¹, что максвелловский закон распределения скоростей между молекулами газа никоим образом не является теоремой обычной механики, которую можно доказать, опираясь только на уравнения движения; напротив, можно лишь доказать, что он обладает весьма высокой степенью вероятности и что для большого числа молекул все остальные состояния имеют по сравнению с ним настолько малые вероятности, что для практических целей ими можно пренебречь. В то же самое время я также указывал, что второе начало термодинамики с молекулярной точки зрения является

⁶ С другой стороны, гельмгольцевская теория «циклических систем» в своей первоначальной форме также была бы затронута следствиями, вытекающими из теоремы Пуанкаре, поскольку она в конечном счете сводится к уравнениям Гамильтона, хотя и другим способом.

⁷ Недавно собраны в книге *Boltzmann L. Vorlesungen über Gastheorie*. Bd. 1 См. также *Lorentz H. A* — Wien Ber., 1887, Bd. 95, S. 115.

* *Ann. Phys*, 1896, Bd. 57, S. 773—784. Пер. И. С. Алексеева.

¹ *Boltzmann L.* — Wien. Ber., 1877, Bd. 75, S. 67; 1877, Bd. 76, S. 373; 1878, Bd. 78, S. 740; *Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie* (лекция, прочитанная 29 мая 1886). — *Almanach Wien. Akad.*, 1886, Bd. 36, S. 225; *Nature*, 1895, Bd. 51, S. 413; *Vorlesungen über Gastheorie*, 1896, Bd. 1, S. 42.

только статистическим законом. Работа Цермело² показывает, что мои статьи были поняты неправильно; тем не менее мне доставляет удовлетворение ее появление, поскольку она, по-видимому, является первым свидетельством того, что эти статьи вообще обратили на себя какое-то внимание в Германии.

Теорема Пуанкаре, которую Цермело разъясняет в начале своей работы, вне всякого сомнения, правильна, однако применение им этой теоремы к теории теплоты является неверным.

В своем доказательстве максвелловского закона распределения скоростей я основывался на теореме, утверждающей, что согласно законам теории вероятностей некоторая определенная величина H (которая представляет собой своеобразную меру отклонения преобладающего состояния от максвелловского) для стационарного газа в стационарном сосуде может только уменьшаться. Природа этого уменьшения станет более ясной, если нарисовать график (как я и сделал³), на котором по оси абсцисс отложено время, а в качестве ординат — соответствующие значения H , что, таким образом, дает так называемую H -кривую. (Из всех значений H можно вычесть минимальное значение H .)

Если сначала принять число молекул равным бесконечности и позволить времени движения становиться очень большим, то в подавляющем большинстве случаев получается кривая, которая асимптотически приближается к оси абсцисс⁴. Как легко видеть, теорема Пуанкаре в этом случае неприменима.

Однако, если взять время движения бесконечным, а число молекул хотя и очень большим, но не актуально бесконечным, то тогда H -кривая будет иметь другой вид. Как я уже показал (сноска 3), она почти всегда подходит очень близко к оси абсцисс. Только в очень редких случаях она поднимается над этой осью; мы будем называть это пиком, и, действительно, вероятность пика очень быстро уменьшается по мере возрастания высоты пика. В те моменты времени, когда ордината H -кривой очень мала, распределение Максвелла выполняется почти точно, но на высоких пиках H -кривой имеют место значительные отклонения. Цермело полагает, что из теоремы Пуанкаре можно сделать вывод, согласно которому лишь только для некоторых сингулярных начальных состояний, число которых бесконечно мало по сравнению со всеми возможными начальными состояниями, будет достигаться распределение Максвелла, в то время как для большинства начальных состояний этот закон выполняться не будет. Такой вывод представляется мне неправильным. Именно для некоторых сингулярных состояний распределение Максвелла никогда не будет достигаться, например когда все молекулы первоначально движутся по линии, перпендикулярной к двум стенкам сосуда. С другой стороны, для подавляющего большинства начальных условий H -кривая будет иметь вид, описанный выше.

² Zermelo E.— Ann. Phys., 1896, Bd. 57, S. 485.

³ Boltzmann L.— Nature, 1895, vol. 51, S. 413. Ссылка Л. Больцмана неверна. См. с. 462. (Примеч. ред.)

⁴ Vorlesungen über Gastheorie, Bd. 1, § 5.

Если начальное состояние лежит на чрезвычайно высоком пике, т. е. если оно совершенно отлично от максвелловского состояния, то это состояние будет приближаться к максвелловскому распределению по скоростям с чрезвычайно большой вероятностью, и в течение очень долгого времени оно будет отклоняться от него лишь на исчезающе малую величину. Конечно, если подождать достаточно долгое время, то можно наблюдать даже еще более высокий пик, и это начальное состояние действительно будет в конце концов возвращаться; в математическом смысле оно должно иметь место бесконечно часто за бесконечно большое время.

Таким образом, Цермело совершенно прав, когда утверждает, что движение является периодическим в математическом смысле; однако это никоим образом не противоречит моей теореме — указанная периодичность вполне согласуется с ней. Не следует забывать, что распределение Максвелла вовсе не является состоянием, в котором каждая молекула имеет некоторое определенное положение и скорость, оно достигается посредством того, что положение и скорость каждой молекулы приближаются к этим определенным значениям лишь асимптотически. Для конечного числа молекул распределение Максвелла никогда не может быть абсолютно истинным; оно выполняется лишь с некоторой высокой степенью приближения. Оно никоим образом не является некоторым специальным сингулярным распределением, которому противостоят бесконечно большое число немаксвелловских распределений; оно, скорее, характеризуется тем, что несомненно максимальное число возможных распределений по скоростям обладает специфическими свойствами распределения Максвелла, и по сравнению с ними имеется лишь относительно небольшое число возможных распределений, которые значительно отклоняются от максвелловского. В то время как Цермело говорит, что число состояний, которые в конце концов приведут к максвелловскому состоянию, мало по сравнению со всеми возможными состояниями, я, напротив, утверждаю, что несомненно максимальное число возможных состояний является «максвелловским» и что число состояний, отклоняющихся от максвелловского распределения скоростей является исчезающе малым⁵.

Для первой молекулы равновероятными являются любое положение в пространстве и любые значения компонент ее скорости, которые совместимы с сохранением полной энергии.

Если скомбинировать все состояния всех молекул, то почти в каждом случае с высокой степенью приближения получается распределение Максвелла. Только очень немногие комбинации дают совершенно отличное распределение состояний.

Аналогично этому дело обстоит в теории метода наименьших квадратов, где предполагается, что каждая элементарная ошибка с одинаковой вероятностью имеет как положительное, так и равное ему отри-

⁵ По поводу определения равновероятных состояний см. мои работы, цитированные на предыдущих страницах.

цательное значение; далее доказывается, что если скомбинировать все положительные значения всех величин элементарных ошибок всеми возможными способами, то подавляющее большинство комбинаций будет подчиняться гауссовскому закону ошибок, и лишь для относительно небольшого числа комбинаций будут иметь место значительные отклонения; такие отклонения не являются невозможными, они лишь крайне маловероятны.

Еще более простой пример представляет игра в кости. В результате 6000 бросаний одной и той же кости можно получить 1000 выпаданий единицы, 1000 выпаданий двойки и т. д. не потому, что любая такая случайная последовательность бросаний является более вероятной, чем последовательность из 6000 единиц, а скорее потому, что существует гораздо больше возможных комбинаций, соответствующих одинаковому числу единиц, двоек и т. д., чем соответствующих одним только единицам.

Теория вероятностей, следовательно, приводит к результату (как это хорошо известно), что возвращение некоторого начального состояния не является математически невозможным, и действительно его следует ожидать, если время движения достаточно велико, так как вероятность нахождения состояния, очень близкого к начальному состоянию, хотя и очень мала, но не равна нулю. Следствие из теоремы Пуанкаре, — что, кроме небольшого числа сингулярных начальных состояний, состояние, очень близкое к начальному состоянию, должно в конце концов осуществляться по истечении очень большого времени, — таким образом, находится в полном согласии с моей теорией.

Что же касается вывода, что механическая точка зрения должна быть каким-то образом изменена или даже отвергнута, то он является неверным. Этот вывод был бы обоснованным лишь в том случае, если бы механическая точка зрения приводила к каким-либо следствиям, которые противоречат опыту. Это, однако, имело бы место только в том случае, если бы Цермело удалось доказать, что продолжительность промежутка времени, по истечении которого предыдущее состояние газа должно повторяться, является величиной, доступной наблюдению. В действительности же должно быть очевидным, что если триллион мельчайших шариков, каждый из которых движется с большой скоростью, сначала сталкиваются вместе в одном из углов сосуда с абсолютно упругими стенками, то за очень короткое время они окажутся равномерно распределенными по сосуду, и что время необходимое для того, чтобы все их столкновения скомпенсировали друг друга таким образом, чтобы все эти шарики возвратились в тот же угол, должно быть настолько большим, что никто не будет в состоянии наблюдать его. Хотя это и представляется излишним, я все же оценил величину этого промежутка времени в приложении, и полученное значение успокаивает своей громадностью.

Несмотря на то что эти расчеты не претендуют на точность, они все же показывают, что из теоремы Пуанкаре нельзя заключить, что существование времени возврата включает в себе какое-то противоречие

с опытом, так как продолжительность этого времени делает нелепой любую попытку его наблюдения. Все состояния, которые мы наблюдаем, попадают в промежуточное время между началом и концом этого цикла, так что теорема Пуанкаре вовсе не исключает состояний, которые с произвольной точностью приближаются к максвелловскому состоянию.

Случай Цермело поэтому является только одним из многих случаев (и в действительности таким случаем, который доставляет очень мало неудобств теории газов), когда состояние, которое теоретически оказывается только весьма невероятным, практически должно считаться никогда не осуществляющимся. Так, например, в газовой смеси кислорода и водорода при обычных температурах должны иметь место случайные столкновения двух или трех молекул с очень большими скоростями; если их не исключить, то смесь кислорода и водорода превращалась бы в воду при обычных температурах.

Приведем другой пример: случай, состоящий в том, что в течение одной секунды ни одна из молекул газа не столкнется с поршнем, является лишь очень невероятным, но не невозможным.

Время, которое требуется для того, чтобы дождаться образования измеримого количества воды из смеси кислорода и водорода при обычных температурах или уменьшения на измеримую величину давления на поршень по сравнению с его средним значением, не так велико, как время возврата, но все еще достаточно велико, чтобы ликвидировать возможность своего наблюдения. На такого рода соображениях можно было бы основывать доводы против кинетической теории только в том случае, если бы подобные явления не осуществлялись в течение промежутка времени, за который, как указывают вычисления, они должны были бы осуществиться. По всей видимости, это не так; напротив, для температур, меньших чем температура превращения, можно обнаружить действительные следы химического превращения; подобным образом наблюдалось, что очень небольшие частицы, помещенные в газ, испытывают движения, являющиеся результатом того обстоятельства, что давление на поверхность этих частиц может флуктуировать.

Таким образом, когда Цермело из того теоретического факта, что начальные состояния в газе должны повторяться, не вычисляя продолжительности требуемого для этого времени, делает вывод, что гипотезы теории газов должны быть отвергнуты или, по крайней мере, существенно изменены, то он точь-в-точь уподобляется такому игроку, который, вычислив, что вероятность последовательности из 1000 отлична от нуля, сделал из этого вывод, что его кость должна быть недоброкачественной, поскольку он еще не наблюдал такой последовательности!

Предыдущие замечания тесно связаны с моей интерпретацией второго закона термодинамики в статьях, цитировавшихся выше. Согласно молекулярно-кинетическому воззрению этот закон представляет собой просто некоторую теорему теории вероятностей. Согласно этому воззрению из уравнений движения нельзя вывести, что все явления должны развиваться в определенном направлении во времени. Для всех тех яв-

лений, где имеют место только видимые движения, так что тело всегда движется как целое, оба направления должны быть эквивалентными. С другой стороны, если движение реализуется очень большим числом очень малых молекул, то должен существовать (за исключением небольшого числа особых случаев) постепенный переход от менее вероятных к более вероятным состояниям и, следовательно, должно иметь место непрерывное изменение в определенном направлении — такого рода, каким в случае газов является эволюция по направлению к максвелловскому распределению. С другой стороны, если речь идет о движении индивидуальных молекул, то этого больше ожидать не следует.

Первый и второй случай подтверждаются опытом; третий случай пока еще не был реализован. Таким образом, его возможность ни доказана, ни опровергнута. Выдающиеся ученые, представителем которых может служить Гельмгольц⁶, были уверены в этом, и в своей книге по теории газов⁷ я попытался показать, что мнение, согласно которому второй закон является только статистическим законом, не только не противоречит фактам, но весьма хорошо согласуется с ними. Гиббс⁸ путем рассмотрения чисто эмпирических фактов также пришел к выводу, что «невозможность некомпенсированного уменьшения энтропии, по-видимому, может быть сведена к невероятности».

Таким образом, мы приходим к следующему результату: если считать теплоту молекулярным движением, которое осуществляется согласно обычным уравнениям механики, и предположить, что комплексы тел, которые мы наблюдаем, в настоящее время находятся в очень невероятных состояниях, то мы можем получить теорему, которая согласуется со вторым законом для явлений, наблюдавшихся нами до сих пор.

Разумеется, если наблюдать тела таких малых размеров, что они содержат лишь несколько молекул, эта теорема больше не будет справедливой. Однако, поскольку для таких малых тел пока еще не проведено никаких экспериментов, данное предположение не противоречит нашему теперешнему опыту; действительно, те эксперименты, которые были сделаны над малыми частицами в газах, свидетельствуют в пользу этого допущения, хотя мы вряд ли можем утверждать, что мы уже обладаем его экспериментальным доказательством.

Если тела, о которых идет речь, содержат много молекул, то должны иметь место очень небольшие отклонения от этой теоремы, поскольку число молекул не является бесконечным. Эти отклонения, однако, могут внести вклад в наблюдаемые значения только за очень долгий промежуток времени, так что это следствие атомистики не может быть экспериментально проверено. Все это тем более справедливо, поскольку теория газов претендует лишь на приближенное описание реальности. Возмущения, испытываемые молекулами со стороны эфира или электрических свойств молекул и т. д., должны быть оставлены за пределами этой

⁶ *Helmholtz H* — Berl. Ber., 1884, Bd. 17, S. 172

⁷ *Boltzmann L.* — Vorlesungen über Gastheorie, Bd. 1, S. 61.

⁸ *Gibbs W.* — Trans. Connecticut Acad., 1875, vol. 3, p. 229, с. 198 в нем изд. Оствальда.

теории вследствие нашего полного незнания такого рода эффектов. Не существует также такой вещи, как абсолютно гладкая стенка; напротив каждый газ в действительности взаимодействует со всей Вселенной, и поэтому справедливость кинетической теории не разрушается небольшими отклонениями от опыта.

Ответ на вопрос, как случилось так, что в настоящее время окружающие нас тела находятся в очень невероятном состоянии, можно дать не в большей степени, чем ждать от науки, чтобы она поведала нам, почему вообще существуют явления и почему они осуществляются согласно определенным законам.

Теорию газов не следует смешивать с теорией центральных сил, т. е. с гипотезой, согласно которой все природные явления могут быть объяснены посредством центральных сил, действующих между материальными точками, поскольку теория газов не предполагает, что свойства эфира или внутреннее трение молекул могут быть объяснены с помощью силовых центров, допуская лишь, что для взаимодействия между двумя молекулами в течение их столкновения уравнения Лагранжа справедливы с точностью, достаточной для объяснения тепловых явлений.

Одно из следствий теоремы Пуанкаре может, однако, быть использовано против теории центральных сил, примененной по отношению ко Вселенной в целом. Можно сказать, что согласно теореме Пуанкаре вся Вселенная должна возвращаться к своему начальному состоянию по истечении достаточно продолжительного времени, и, следовательно, должны существовать промежутки времени, когда все процессы текут в противоположном направлении. Покидая область наблюдаемого, надо решить, что является бесконечным более высокого порядка: возраст Вселенной или число силовых центров, содержащихся в ней? Более того, в этом случае сомнительным является допущение, что пространство, в котором осуществляется движение, и полная энергия являются конечными. Допущение о неограниченной справедливости принципа необратимости, будучи примененным ко всей Вселенной для бесконечно больших промежутков времени, приводит (как хорошо известно) к вряд ли более приемлемому следствию, согласно которому, когда все необратимые процессы осуществляются, Вселенная будет продолжать существовать без каких бы то ни было событий или все события постепенно будут исчезать. Делать из этого следствия вывод о несправедливости принципа необратимости было бы таким же неправильным, как и предполагать, что оно доказывает что-нибудь против атомистики.

Итак, все парадоксы, выдвинутые против механической точки зрения, являются либо бессмысленными, либо основанными на ошибках. Однако если бы трудности, вскрытые в результате углубленного исследования теорем теории газов, не могли быть преодолены, то мы действительно были бы вынуждены последовать совету Цермело и решиться полностью отвергнуть эту теорию.

Приложение

Пусть мы имеем сосуд объемом 1 см^3 . В этом сосуде пусть находится около триллиона ($=n$) молекул воздуха при обычной плотности. Скорость каждой молекулы первоначально пусть будет 500 м/с , а среднее расстояние между центрами двух соседних молекул — около 10^{-6} см .

Построим теперь вокруг средней точки каждой из молекул куб с длиной ребра 10^{-7} см , который мы будем называть начальным пространством рассматриваемой молекулы. Построим также диаграмму скоростей, изображая скорость каждой из молекул линией надлежащей длины и направления, проведенной из начала координат. Конечную точку этой линии назовем точкой скорости данной молекулы. Далее мы разобьем все бесконечное пространство на кубы с ребром длиной в 1 м , которые будем называть элементарными кубами. Элементарный куб, в котором первоначально находится точка скорости некоторой молекулы, будет называться начальным пространством ее точки скорости.

Зададимся теперь вопросом: по истечении какого промежутка времени центры и точки скорости всех этих молекул возвратятся согласно теореме Пуанкаре в свои начальные пространства? Обратим внимание на то, что мы не требуем точного возвращения, так как мы считаем состояние скорости молекулы таким же, как и ее начальное состояние, если компоненты ее скорости возвращаются к значениям, которые отличаются не более чем на один метр от их первоначальных значений.

Допустим, что каждая молекула испытывает $4 \cdot 10^9$ столкновений в секунду. Отсюда следует, что в газе всего будет около $b = 2 \cdot 10^{27}$ столкновений в секунду. В результате такого столкновения точки скорости двух молекул, вообще говоря, окажутся смещенными в различные элементарные кубы. Согласно теореме Пуанкаре начальное состояние не должно повториться до тех пор, пока точки скорости не пройдут через все возможные комбинации (N) элементарных кубов.

Первая молекула может иметь все возможные значения скорости от нуля до ($a = 500 \cdot 10^9$) м/с. Если она имеет скорость v_1 м/с, то вторая молекула может иметь все возможные скорости от нуля до $\sqrt{a^2 - v_1^2}$ м/с и т. д.

Число всех возможных комбинаций всех точек скорости в различных элементарных кубах, таким образом, равно

$$N = (4\pi)^{n-1} \int_0^a v_1^2 dv_1 \int_0^{\sqrt{a^2 - v_1^2}} v_2^2 dv_2 \dots \int_0^{\sqrt{a^2 - v_1^2 - \dots - v_{n-2}^2}} v_{n-1}^2 dv_{n-1} = \frac{\pi^{(3n-3)/2} a^{3(n-1)}}{2 \cdot 3 \cdot 4 \dots [3(n-1)/2]}$$

или

$$\frac{2 \cdot (2\pi)^{(3n-4)/2} a^{3(n-1)}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \dots 3(n-1)}$$

в зависимости от того, является ли n нечетным или четным.

Поскольку каждая из этих комбинаций длится в среднем $1/b$ секунд, все они будут пройдены через N/b секунд. По истечении этого времени все молекулы, кроме одной, должны возвратиться к своим первоначальным состояниям в пространстве скоростей. На направление скорости этой последней молекулы ограничений не накладывается, так же как на положение центра каждой из молекул. Для того чтобы сделать состояние таким же, как первоначальное состояние, средняя точка каждой молекулы также должна возвратиться в свое начальное пространство, так что вышеприведенное число следует еще умножить на другое число такого же порядка величины.

Несмотря на то что число N является огромным, можно получить некоторые указания на порядок его величины, заметив, что, для того чтобы записать его, требуется много триллионов цифр. Для сравнения предположим, что каждая из звезд, видимых в самый лучший телескоп, имеет столько же планет, сколько и Солнце, и на каждой планете живет столько же людей, как и на Земле, и продолжительность жизни каждого из этих людей равна триллиону лет; тогда полное число секунд, которое они проживут все вместе, требует для своей записи менее чем 50 цифр.

Если молекулы газа первоначально были равномерно распределены по сосуду и все они имели одну и ту же скорость, то всего лишь через одну стомиллионную долю секунды они уже имеют распределение по скоростям, близкое к максвелловскому. Сравнение этих чисел показывает, с одной стороны, какую малую долю полного числа возможных распределений состояний составляют те, которые заметно отклоняются от распределения Максвелла; а с другой стороны, насколько уверенными являются такие теоремы, которые с теоретической точки зрения представляют собой лишь вероятностные законы, но на практике имеют такое же значение, как и законы природы.

Иена, 20 марта 1896 г.

Э. ЦЕРМЕЛО

О МЕХАНИЧЕСКОМ ОБЪЯСНЕНИИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ *

Моя статья «Об одной теореме динамики и механической теории теплоты»¹ в мартовском выпуске этого журнала вызвала немедленный ответ г-на Больцмана², в котором я вижу скорее подтверждение, чем опровержение своей точки зрения. Г-н Больцман не только согласился, что фундаментальная теорема Пуанкаре «безусловно верна», но он также признал, что она применима к замкнутой системе молекул газа,

* Zermelo E.— Ann. Phys., 1896, Bd. 59, S. 797—801. Пер. О. В. Кузнецовой.

¹ Zermelo E. Über einen Satz der Dynamik and die mechanische Wärmetheorie.— Ann. Phys., 1896, Bd. 57, S. 485.

² Boltzmann L. Entgegnung auf die Wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. Zermelo.— Ann. Phys., 1896, Bd. 57, S. 773.

рассматриваемых в смысле кинетической теории. Действительно, с математической точки зрения в такой системе все процессы *периодические*, а следовательно, и *не необратимые* в строгом смысле; поэтому нельзя утверждать, что здесь имеет место действительное прогрессивное возрастание энтропии, как того требовало бы второе начало в его обычном смысле. Целью моей статьи было доказательство этого положения, с тем чтобы получить прочное основание для обсуждения принципиальных вопросов; в то время я не знал исследований Больцмана по теории газов, однако я думаю, что подобное разъяснение с общих позиций не было бы совсем излишним.

Следовательно, как я утверждал, «существует необходимость фундаментальной модификации либо принципа Карно — Клаузиуса, либо подхода с точки зрения механики». И то, какая из этих возможностей будет выбрана, определяется личным убеждением. Что касается меня (а я не одинок в своем убеждении), то я полагаю, что единый принцип, суммирующий множество установленных экспериментальных фактов, более заслуживает доверия, чем математическая теорема, по своей природе представляющая теорию, которая никогда не может быть непосредственно проверена; я скорее предпочел бы отказаться от теоремы, нежели от принципа, если они оказываются несовместимыми.

Г-н Больцман, однако, не модифицирует обычный подход с точки зрения механики, а вместо этого хочет заменить второе начало «простой теоремой теории вероятностей», которая справедлива не для всех случаев. Тем не менее он утверждает, что такая замена, *принципиальное* значение которой он неверно истолковывает, в действительности неважна и что «на практике» его две формулировки «полностью эквивалентны». Посмотрим, в какой мере ему удалось доказать это.

Несомненно правильно, как подчеркивает Больцман, что для очень большого числа молекул в конечном объеме средняя длительность цикла Пуанкаре, т. е. время, по истечении которого состояние повторяется, слишком велика для того, чтобы мы могли непосредственно *наблюдать* теоретическую периодичность. Однако его численная оценка, основанная на рассмотрении единственного исключительного начального состояния с полностью определенной конфигурацией молекул, не убедительна. Практически интерес представляет «физическое состояние», которое может быть реализовано многими возможными комбинациями и которое, следовательно, повторится значительно раньше. Более того, для моих целей достаточно доказать возвращение любого другого состояния с таким же или с меньшим значением энтропии; конечно, периоды возвращения отдельных значений энтропии S могут меняться, но в целом они оказываются не столь «успокоительно» велики. Тем не менее они являются функциями, периодичность которых не поддается наблюдению, и энтропия — одна из таких функций.

Может оказаться, что такая функция будет *казаться* непрерывно возрастающей, так как теоретически всегда присутствующая убывающая ветвь кривой начинается настолько позднее, что нет нужды ее рассматривать. Тем не менее из этого никоим образом не следует, что

всегда наблюдается возрастающая, а не убывающая часть этих функций, что представляет собой свойство, которое должен иметь механический аналог функции энтропии. Недостаточно просто допустить это свойство как некий факт для специального типа начального состояния, которое мы можем наблюдать в настоящем, так как речь идет не о переменной, которая наблюдается один раз (например, эксцентриситет земной орбиты), а об энтропии *любой произвольной* системы, свободной от внешних влияний.

Как же тогда получается, что в такой системе энтропия всегда только возрастает, а температуры и разница концентраций выравниваются и никогда не наоборот? И какое право имеем мы ожидать, что такое поведение будет продолжаться, по крайней мере, в ближайшем будущем? На этот вопрос может быть дан удовлетворительный ответ, если допустить существование механического аналога второго начала.

Мне кажется, что теория вероятностей не может здесь помочь, так как каждому возрастанию соответствует последующее убывание и оба должны быть равновероятны или, по крайней мере, иметь вероятности одинакового порядка. Я думаю в соответствии с определением Пуанкаре³, что вероятность появления определенного свойства молекулярных состояний, например определенного значения функции S , может быть измерена только «протяженностью»⁴ γ «области» g всех возможных состояний, обладающих этим свойством, разделенной, конечно, на полную протяженность Γ области G , содержащей все возможные состояния. Но по теореме Лиувилля объем γ не зависит от времени; любое такое значение функции должно иметь такую же вероятность в более позднее время, как и в начальный момент, и на основании теории вероятностей не ожидается общее возрастание или убывание.

Г-н Больцман поступает иначе. Он предполагает, что функция H , график которой обычно очень близко подходит к оси абсцисс (абсциссой является время t), иногда имеет выбросы, или «пики». Чем больше пики, тем меньше вероятность их осуществления и тем реже они встречаются⁵. Я не могу считать, что Больцман действительно доказал это свойство с помощью своего другого определения H -функции. Согласно моему определению вероятность и длительность состояния не идентичны. Тем не менее такого рода функции могут существовать. Далее он предполагает, что вначале H -функция имеет необычно большое значение H_0 , соответствующее пику, но вскоре проходит этот пик и уменьшается почти до нуля. Наконец, в течение очень долгого времени график лежит очень близко от оси абсцисс. Это предельное значение H -функции — нуль — соответствует распределению скоростей, выраженному законом Максвелла; таким образом, свойства этой H -кривой позволяют объяснить теоретико-вероятностный смысл закона распределения, который, впрочем, я не оспариваю. Закон не дает представления о «стационар-

³ Poincaré H.— Acta Math., 1890, vol. 13, p. 71.

⁴ Zermelo E.— Ann. Phys., 1896, Bd. 57, S. 485. См. статью Цермело «Об одной теореме динамики и о механической теории теплоты».

⁵ Больцман Л. Ответ на замечания Цермело по поводу теории теплоты.

ном *конечном* состоянии» в строгом смысле слова, так как на кривой по прошествии длительного времени могут появиться новые пики. Г-н Больцман сам считал максвелловское состояние *«конечным»* состоянием только приблизительно, эмпирически, и мне кажется, что это утверждение не следует с достаточной ясностью из его более ранних работ.

Однако сейчас вопрос заключается в том, существует ли аналогия между свойствами H -кривой и вторым началом термодинамики, а не в законе Максвелла; я оспариваю именно эту аналогию. Недостаточно показать, что все возмущения *в конце концов* затухают в надолго устанавливающемся равновесном состоянии; скорее, необходимо показать, что изменения имеют место всегда в одном и том же смысле, в направлении выравнивания; что функция H *всегда только* уменьшается в течение наблюдаемых времен или, в крайнем случае, могут иметь место только очень малые, практически не наблюдаемые увеличения, которые всегда немедленно размываются более значительным уменьшением. Я считаю, что доказать это для H -функции столь же мало возможно, как и для любой другой функции. Ясно, что начальное состояние, вероятность которого может зависеть только от начального значения H_0 , может находиться как на возрастающей, так и на убывающей ветви кривой, в первом случае вначале должно быть *увеличение*, которое может сохраняться столь же долго, как и *последующее убывание*. В этот период $H > H_0$. Каждое наблюдаемое убывание $H_1 \dots H_2$ на нисходящей ветви соответствует равному возрастанию $H_2 \dots H_1$ на восходящей ветви, и то, что процесс начнет развиваться по одному пути, не более вероятно, чем по другому. Если возрастание продолжается *меньшее время* и, следовательно, менее вероятно, чем убывание (а это предположение, для которого нет основания в теории), тогда этот процесс делается еще более невероятным, и тогда этому факту следовало бы придать большее значение.

Если я правильно понял утверждение г-на Больцмана, он утверждает, что начальное состояние представляет собой пик H не слишком большой (так что его вероятность не очень мала), в котором H имеет довольно большое значение, скажем $H_0 > H'$, и, как правило, начальное состояние должно быть *максимумом*, поэтому, конечно, всегда наблюдается только нисходящая ветвь. Я не могу представить себе такую кривую. Для успокоения совести допустим, что пересечения H -кривой *и* *нижней*, параллельной оси времени, на высоте $H = H_0$ представляют собой по большей части максимумы и что $H_0 > H'$. Но где располагаются другие точки пика ($H > H'$), которые *не являются* максимумами? Или их действительно мало по сравнению с максимумами? Ясно, что этот аргумент может иметь смысл, только если максимумы считаются не математическими точками, но имеют определенную ширину, т. е. определенную временную длительность. Но тогда для любого начального состояния значение функции должно оставаться постоянным в течение большего или меньшего времени, представляя собой тем самым вид неустойчивого равновесия; тогда как согласно эксперименту, например в слу-

чае теплопроводности, процессы выравнивания идут тем быстрее, чем больше начальные температурные различия, т. е. чем больше начальное состояние удалено от устойчивого равновесного состояния.

Кроме этого, я не понимаю, в чем смысл этого аргумента в применении к *начальному* состоянию, за исключением того, что вероятность этого состояния мала, так же как и вероятность соседних состояний. Г-н Больцман предполагает, что вся H -кривая, а следовательно, и набор всех состояний, через которые проходит система, *заданы*, и спрашивает, какова вероятность некоего начального состояния, т. е. того места на кривой, откуда система в действительности начинает двигаться, если отсутствуют какие-либо внешние силы. Но опыт учит, что не существует *реальной* процедуры, которая позволила бы с помощью подходящих действий создать *произвольное* начальное состояние, а затем изолировать систему и предоставить ее самой себе; невозможно сделать какое-либо произвольное состояние P_0 начальным состоянием. Если бы это было возможно, тогда система действительно прошла бы через все состояния P , следующие по порядку за P_0 , тогда как предыдущие состояния могли бы быть добавлены математически. Если вышеупомянутый довод верен и начальное состояние в большинстве случаев соответствует максимуму H -функции, тогда это же должно быть справедливо для *всех других* состояний, для которых H больше H' , так как любое другое состояние могло бы быть выбрано в качестве начального. Более того, в целом вероятностный аргумент применим к любому произвольному состоянию как к начальному. Таким образом, все эти состояния должны соответствовать максимуму, и кривая должна состоять целиком из максимумов на определенной высоте. Но это бессмыслица, эта функция не может быть постоянной. Следовательно, для того чтобы получить приблизительный эмпирический аналог теоремы об энтропии, недостаточно предположить, что начальное состояние необычайно невероятно; скорее, следует добавить *новое предположение*, что вначале H -кривая имеет максимум или что она только что прошла через максимум. Но до тех пор, пока не удастся постичь *физическое происхождение* начального состояния, следует просто допустить то, что желательно доказать; вместо объяснения получается отказ от всякого объяснения.

Таким образом, я не способен убедить себя, что вероятностные аргументы г-на Больцмана, которыми он предполагает обосновать «ясное понимание теории газов», в действительности способны рассеять сомнения, связанные с критикой механического объяснения необратимых процессов на основе теоремы Пуанкаре, даже если отказаться от строгой необратимости в пользу просто эмпирической необратимости. В действительности ясно априори, что вероятностная концепция не связана со временем, и поэтому ею нельзя воспользоваться при выводе каких-либо заключений относительно *направления* необратимых процессов. Напротив, всякое такое заключение было бы одинаково справедливо, если бы начальное и конечное состояния поменялись местами и рассматривался бы *обращенный* процесс, протекающий в обратном направлении. Отсюда более, чем объяснение, предложенное г-ном Больцманом, подходит следующая игра

в кости. Предположим, что два игрока в кости заметили, что кости, которые они получают из некоего источника, всегда ведут себя определенным образом. Одна какая-нибудь грань, скажем единица, всегда выпадает первой. Из первых 600 бросаний единица выпадает скорее 200, чем 100 раз. Однако во время следующих 600 бросаний единица выпадает реже, а после того как игра продолжается длительное время, они обнаруживают, что единица выпадает в среднем только 100 раз из 600, как и все остальные номера. Первый игрок не видит ничего странного в таком поведении, так как предполагается, что законы теории вероятностей применимы к очень длинным играм. Но второй игрок говорит: «Нет! Эта кость должна быть фальшивой, и только благодаря длительному использованию она постепенно приобретает доброкачественность», — последняя интерпретация совпадает с моей точкой зрения.

Невозможно не только объяснить общий *принцип* необратимости, но невозможно также объяснить сами отдельные необратимые *процессы*, не введя новых физических предположений, по крайней мере, поскольку это касается направления времени. В частности, дифференциальное уравнение теплопроводности и диффузии

$$\partial u / \partial t = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

может представлять только необратимые процессы. Попытка вывести это уравнение прямо из основных уравнений механики, используя вероятностные предположения, которые делали, например, Клаузиус, Максвелл и Больцман, не может привести к цели, так как это немыслимое предприятие, и видимый успех обуславливается только ошибкой в рассуждении. Мне кажется, что главная ошибочность методов, применяемых до сих пор, заключается в недоказуемом (ибо неверном) предположении, что если нельзя сказать ничего определенного о действительном состоянии газа, то состояние газа всегда, по выражению Больцмана, «неупорядоченно», и все возможные направления и комбинации эквивалентны, хотя это состояние зависит от «упорядоченного» начального состояния. Теория вероятностей подтверждает эти предположения в известной степени лишь для *начального состояния*; однако, — вероятность последующего состояния и, следовательно, самого процесса всегда должна быть сначала выражена через соответствующее начальное состояние, и только потом можно решать, позволительны ли такие усредняющие предположения. При проведении исследований *строго* с позиций теории вероятностей могут возникнуть очень большие затруднения, но они не кажутся мне непреодолимыми. Во всяком случае, такие исследования не могут сами собой исправить ошибки «статистического метода», используемого до сих пор; для выяснения принципиальных вопросов, обсуждающихся здесь, необходимы безусловно математически обоснованные доводы. В настоящий момент я должен ограничиться этими замечаниями; я надеюсь позднее вернуться к более подробному рассмотрению этих методологических вопросов.

Большие успехи кинетической теории газов в объяснении *равновесных* свойств не делают ее применимой также и к *процессам, зависящим от времени*, ибо это различные области; тогда как в первом случае теория часто рисует правильную количественную картину, в последнем случае, особенно в вопросах, касающихся объяснения необратимых процессов, она неизбежно должна оказаться недостаточной, если не будут введены новые предположения.

Берлин, 15 сентября 1896 г.

Л. БОЛЬЦМАН

**О СТАТЬЕ Г-НА ЦЕРМЕЛО
«О МЕХАНИЧЕСКОМ ОБЪЯСНЕНИИ
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ»¹**

Я постараюсь возражать настолько кратко, насколько это возможно без ущерба для ясности.

§ 1. Суть второго начала механически объясняется с помощью (конечно, недоказуемого) предположения *A*, что Вселенная, если рассматривать ее как механическую систему, или, по крайней мере, ее очень большая окружающая нас часть произошла из крайне невероятного состояния и все еще находится в такого рода состоянии. Поэтому, если внезапно изолировать от остального мира небольшую систему тел в состоянии, в котором она находится сейчас, то вследствие предположения о состоянии Вселенной эта система вначале часто оказывается в весьма невероятном состоянии, которое затем переходит во все более вероятное, если она является изолированной. Напротив, то, что изолированная система, которая первоначально находилась в тепловом равновесии, оставаясь замкнутой, удалится от этого состояния настолько, что уменьшение ее энтропии будет заметным, представляет собой невероятный случай, граничащий с невозможностью.

Таким образом, речь идет не о поведении совершенно произвольной системы, но о системе, принадлежащей к теперешнему состоянию Вселенной. Эта система имеет начальное состояние, предшествующее более поздним состояниям, из чего вытекает вывод г-на Цермело, что все точки *H*-кривой должны быть максимумами. Это происходит от того, что энтропия всегда возрастает, различия в температуре и концентрации стираются, что начальное значение *H* таково, что в доступный наблюдению промежуток времени *H*-функция почти всегда уменьшается, что начальное и конечное состояния нельзя поменять местами. Предположение *A* является физическим объяснением специфики начального состояния, данным на основе законов механики, или, лучше, единой точкой зрения, соответствующей этим законам, которая позволяет в каждом частном случае предсказать вид специфики начального состояния; поэтому никто не будет требовать, чтобы этот объяснительный принцип сам был объяснен.

* Wied. Ann., 1897, Bd. 60, S. 392—398. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Zermelo E. — Wied. Ann., 1896, Bd. 59, S. 793. См. предыдущую статью.

Если же мы не сделали бы никакого предположения о теперешнем состоянии Вселенной, то мы, естественно, не смогли бы ожидать, что отделенная от Вселенной система, начальное состояние которой тогда было бы совершенно произвольным, находится в невероятном состоянии скорее сначала, чем позже. Тогда следовало бы ожидать, что она уже в момент отделения находится в тепловом равновесии. Среди немногих случаев, где это не имело бы места, чаще всего встречались бы такие, в которых состояние системы, если проследживать ее во времени (всегда в определенном состоянии) вперед или назад, почти мгновенно приближалось бы к более вероятному.

§ 2 Применимость теории вероятностей к некоторому определенному случаю, конечно, никогда не может быть доказана точно. Если из 100 000 объектов определенного вида ежегодно около ста гибло от пожара, то мы не можем с уверенностью сделать вывод, что так будет и в сле-

дующем году. Напротив, если бы одинаковые условия длились 10^{16} лет, то в течение этого времени часто случалось бы, что в какой-то день все 100 000 объектов сгорали одновременно или же что в течение всего года ни один объект не испытает повреждений. Тем не менее каждое страховое общество доверяет теории вероятностей.

Вследствие огромного числа молекул в одном кубическом миллиметре гораздо более обоснованным и соответствующим всему нашему опыту представляется предположение, которое, конечно, нельзя математически доказать ни для одного частного случая. Оно состоит в том, что если привести в соприкосновение два различных или неодинаково нагретых газа, то каждая молекула не только в первые моменты, но и в течение долгого времени встречается с молекулами, находящимися в самых различных состояниях, соответствующих вероятностным законам, определяемым средними значениями, в соответствующем месте. Такого рода вероятностное рассмотрение хотя и не может заменить прямого прослеживания движения каждой молекулы, но если отправляться от самых различных начальных условий, соответствующих одинаковым средним значениям (следовательно, одинаковым для наблюдения), то резонно ожидать, что результаты, полученные указанными двумя методами, будут в достаточной степени совпадать с точностью до отдельных исключительных случаев, которые являются относительно еще более редкими, чем случай из вышеприведенного примера, когда все 100 000 объектов сгорят в один и тот же день. Предположение, что эти редкие случаи в природе не наблюдаются, строго доказать нельзя (строго доказать нельзя и всю механическую картину), но согласно сказанному выше оно настолько естественно и понятно, настолько соответствует всей практике использования вероятностей, начиная от метода наименьших квадратов и кончая игрой в кости, что сомнение в его справедливости, конечно, не может поставить под вопрос обоснованность картины, уже продемонстрировавшей свою полезность.

Однако мне совершенно непонятно, как можно видеть опровержение теории вероятностей в том, что какие-либо другие соображения показы-

вают, что в течение бесконечного времени (зона) иногда должны иметь место исключения, потому что этому учит и теория вероятностей.

§ 3. Представим себе случай, когда перегородка, разделяющая пространство, заполненное двумя различными газами, внезапно убирается. Вряд ли при каком-либо другом случае (по крайней мере, во всех случаях, где оказывается применимым метод наименьших квадратов) имеется столь много взаимно независимых причин, действующих самым различным образом, которые оправдывают применение вероятностных законов. Высказывается мнение, что как раз здесь вероятностные законы оказываются неприменимыми, что в большинстве случаев молекулы не диффундируют, что, напротив, одни части сосуда постоянно будут содержать значительно больше молекул азота, и я не буду из-за этого возражать, что я могу, точно рассчитав, проследить движение триллионов молекул в миллионах различных частных случаев. Это мнение, конечно, имеет достаточно оснований, которые давали бы право поставить под вопрос полезность картины, исходящей из предположения о применимости вероятностных законов и выводящей из этого логические следствия.

Теорема Пуанкаре, однако, говорит не против, а, скорее, даже за применимость теории вероятностей, так как она также учит, что в зонах снова и снова будут иметь место относительно недолго длящиеся периоды, в течение которых вероятность состояния и энтропия смеси газов будут значительно уменьшаться, следовательно, снова будут наступать более упорядоченные состояния, а кое-где даже состояния, очень близкие к начальному состоянию. В эти периоды, находящиеся в чрезвычайно далеком будущем, конечно, каждое продолжительное заметное отклонение энтропии от ее максимального значения является в высшей степени невероятным, но ее мгновенное увеличение или уменьшение одинаково вероятны.

Из этого примера также снова ясно, что процесс в доступное наблюдению время протекает необратимым образом, потому что преднамеренно исходят из весьма невероятного состояния. В случае природных процессов это объясняется с помощью предположения, что система тел выделяется из Вселенной, которая как целое в данный момент находится в очень невероятном общем состоянии.

Вышеприведенный пример двух первоначально не смешанных газов, между прочим, дает нам картину того, как можно представить себе начальное состояние мира. Если мы в этом примере вскоре после начала диффузии выделим некоторое количество газа, содержащегося в небольшом объеме, из остальной массы газа, то она будет обнаруживать относительно прямого и обратного движения во времени совершенно такую же асимметрию, как и изолированная система тел в первом параграфе.

§ 4. Сам я неоднократно предостерегал против чрезмерного доверия к распространению наших мысленных образов за пределы опыта и напоминал, что при осуществлении этого следует понимать, что образы сегодняшней механики, и в особенности трактовка мельчайших частиц тела как материальных точек, являются лишь условными. Однако при

всех этих оговорках каждый, кто имеет желание, все же может поддаться побуждению построить частную картину Вселенной.

В таком случае имеется выбор между двумя представлениями. Можно предположить, что вся Вселенная сейчас находится в некотором весьма невероятном состоянии. Но можно также мыслить эоны — промежутки времени, по истечении которых снова наступают невероятные состояния, — такими же крошечными по сравнению с продолжительностью существования Вселенной, как расстояние от Земли до Сириуса ничтожно по сравнению с ее размерами.

Тогда во Вселенной (которая в противном случае повсюду находилась бы в тепловом равновесии, т. е. была бы мертвой) то тут, то там имеются относительно небольшие участки порядка масштаба нашей звездной системы (мы будем называть их отдельными мирами), которые в течение относительно небольших по сравнению с эоном промежутков времени значительно отклоняются от теплового равновесия, а именно, среди этих миров одинаково часто встречаются состояния, вероятности которых возрастают и уменьшаются. Таким образом, для Вселенной в целом два направления времени являются неразличимыми, так же как в пространстве нет верха и низа. Но точно так же, как мы в некотором определенном месте земной поверхности называем «низом» направление к центру Земли, так и живое существо, которое находится в определенной временной фазе одного из таких отдельных миров, назовет направление времени, ведущее к более невероятным состояниям, по-другому, чем противоположное (первое как направленное к «прошлому», к началу, последнее — к «будущему», к концу), и вследствие этого называния будет обнаруживать «начало» для этих малых областей, выделенных из Вселенной, всегда в некотором невероятном состоянии.

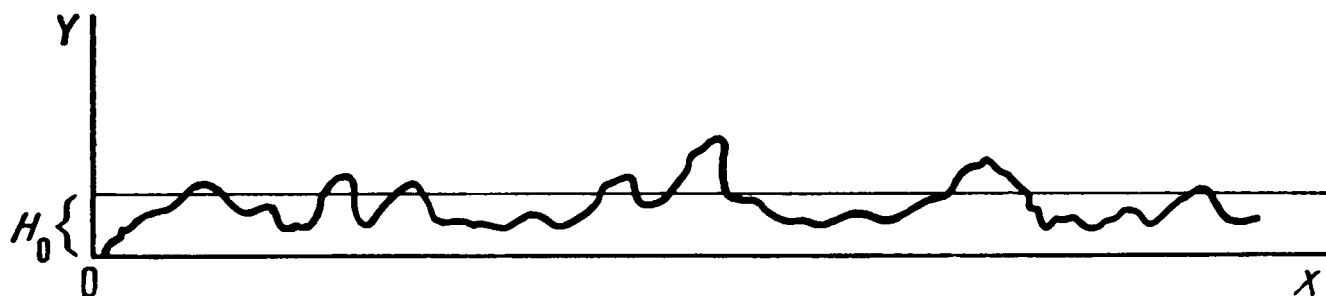
Этот метод представляется мне единственным, с помощью которого можно осмыслить второе начало, тепловую смерть каждого отдельного мира без того, чтобы предполагать одностороннее изменение всей Вселенной от некоторого определенного начального состояния по направлению к некоторому итоговому конечному состоянию. Возражение, что мысленная картина, которая нуждается в столь многих мертвых частях Вселенной для объяснения столь небольшого числа живых, является неэкономной и поэтому нецелесообразной, я не считаю справедливым. Я еще слишком хорошо помню человека, который абсолютно не верил, что Солнце удалено от Земли на 20 миллионов миль, потому что предположение об огромности пространства, содержащего только световой эфир, по сравнению с ничтожным пространством, заполненным жизнью, представлялось ему просто нелепым.

§ 5. Вдаваться в спекуляции такого рода или нет, конечно, является делом вкуса. Однако не может быть и речи о каком-то выборе по вкусу между формулировкой Карно—Клаузиуса и механической картиной. Важности первой как простейшего выражения фактов, наблюдавшихся до сих пор, никто не опровергает. Я утверждаю только, что механическая картина согласуется со всеми результатами наблюдения. Ссылки на то, что возможны какие-то новые наблюдения, например над движением

мельчайших частичек в капельных и газообразных жидкостях, над трением и теплопроводностью в чрезвычайно разреженных газах и т. д. и что в непроверяемых вопросах (например, о поведении Вселенной или абсолютно замкнутой системы в течение бесконечно долгого времени) отсутствует согласие с формулировкой Карно—Клаузиуса, можно назвать принципиальным разногласием; во всяком случае, нет никакого основания отказываться от механической картины, как это полагает г-н Цермело, если она принципиально не может быть изменена (что не ожидается). Как раз это разногласие, как мне представляется, говорит о том, что нужно содействовать всесторонности наших мысленных образов, изучая наряду со следствиями принципа Карно—Клаузиуса также и следствия механической картины.

Приложение

§ 6. Вероятность некоторого состояния я все время измерял независимо от течения времени с помощью «протяженности γ » соответствующей ей области, для чего использовал уже 30 лет тому назад теорему Лиувилля². Максвелловское состояние является наивероятнейшим просто потому, что оно может быть реализовано наибольшим числом способов. Общая протяженность γ области всех тех состояний, для которых распределение скоростей приближенно может быть задано с помощью формулы Максвелла, таким образом, гораздо больше, чем общая протяженность области всех остальных состояний. Исключительно для придания



наглядности описанному в предыдущих параграфах соотношению между изменением состояний во времени и их вероятностями я изобразил обратные значения вероятностей различных состояний, следующих друг за другом во времени, с помощью H -кривой для случая, когда речь шла о большом, но конечном числе бесконечно мало деформируемых молекул газа. Тогда, за исключением чрезвычайно небольшого числа особых начальных состояний, наивероятнейшее состояние будет, конечно, осуществляться чаще всего (по крайней мере, при очень большом числе молекул). Ординаты этой кривой почти всегда очень малы, и эти малые ординаты, естественно, не обязательно являются максимумами. Ординаты совершенно необычной величины по большей части редки, а именно, они тем невероятнее, чем больше. То, что какая-то очень большая

² См. особенно Wien. Ber., 1868, Bd. 58, S. 517; 1872, Bd. 66, S. 275; 1871, Bd. 63, S. 679 и 712; 1877, Bd. 76, S. 373. Там я дал также доказательство теорем, приведенных выше без доказательства, повторять которые здесь, конечно, невозможно за

ордината H_0 чаще соответствует максимуму, чем точка сечения прямой $y = H_0$ с некоторым еще большим горбом, проистекает из очень быстрого увеличения редкости горбов возрастающей высоты. См. в этой связи рисунок, который, конечно, не следует понимать в буквальном смысле. Правильный рисунок нельзя было бы изготовить в цинкографии, так как та кривая, которую мы называли H -кривой, на любом конечном отрезке имеет очень много максимумов и минимумов и поэтому не может быть изображена с помощью линии, непрерывно изменяющей направление. Ее лучше назвать агрегатом, множеством очень близких точек или малых горизонтальных отрезков. За подробностями я отсылаю к статьям в журнале «Nature» за 1894 и 1895 гг. (vol. 51, p. 413, 581).

К земным телам, находящимся в нашем распоряжении, теорему Пуанкаре, конечно, никогда нельзя применить, так как ни одно из них не является совершенно замкнутым; так же мало она применима к совершенно замкнутому газу, рассматриваемому в кинетической теории, если допустить бесконечным сначала число молекул, а затем только частное от деления промежутка времени между двумя последовательными соударениями на время наблюдения.

Вена, 16 декабря 1896 г.

Л БОЛЬЦМАН

ОБ ОДНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРЕМЕ ПУАНКАРЕ * 1

В возражении по поводу статьи г-на Цермело «Об одной теореме динамики и о механической теории теплоты» я без комментариев согласился с процитированной теоремой Пуанкаре, поскольку эта теорема не только не противоречит теоремам, установленным в моей теории теплоты, но и подтверждает их. Естественно, это никоим образом не означает, что я согласен с доказательством этой теоремы, данным г-ном Цермело в вышеупомянутой работе. Это доказательство, напротив, представляется мне настолько мало разработанным для полного выяснения всех обстоятельств, от которых оно зависит, что, я считаю, не будет лишним еще раз возвратиться к этому предмету и дать по возможности сжатое изложение как самой этой теоремы, так и ее доказательства.

Основаниями теоремы, о которой идет речь, являются однозначность и обратимость интегралов дифференциальных уравнений механики² и теорема Лиувилля. Пусть положение некоторой произвольной механической системы задано n обобщенными координатами. Обозначим через $p_1, p_2, \dots, p_n; q_1, q_2, \dots, q_n$ соответствующие импульсы. Система два раза выходит из одного и того же начального состояния, т. е. из одних и тех

* Wien. Ber., 1897, Bd. 106, S. 12—20. Пер. И. С. Алексеева.

¹ Предварительное сообщение этой работы: Wien. Anz., 7 янв. 1897, Bd. 34, S. 3.

² Для того чтобы гарантировать это, недостаточно, чтобы силы представляли собой непрерывные однозначные функции координат. В этом случае также может случиться, если производные этих функций обращаются в бесконечность, что интегралы являются многозначными.

же начальных значений координат и импульсов. Состояние (под которым, как всегда, будет пониматься совокупность $2n$ значений всех координат и импульсов), которое в первый раз достигается по истечении некоторого определенного времени t , никогда не будет чем-либо отличаться от состояния, которое достигается во второй раз по истечении того же самого времени. Движение должно быть полностью обратимым; тогда два различных начальных состояния никогда не смогут за одно и то же время привести к одинаковым конечным состояниям. Эту теорему я назову теоремой А.

Представим себе теперь такую систему, движение которой определяется одними и теми же дифференциальными уравнениями, существующей в бесконечном количестве экземпляров и каждый раз исходящей из других начальных состояний. Все эти начальные состояния, однако, должны быть такими, чтобы в последующее время значение какой-либо одной из координат или какого-либо из импульсов не обращалось в бесконечность. Тогда всегда должно быть возможным задать некоторую ограниченную область H конечной протяженности V , внутри которой лежат состояния, принимаемые всеми рассмотренными системами через произвольно большой промежуток времени.

Очень многие (N) из всех этих систем должны вести себя так, что их начальное состояние, т. е. состояние в момент времени $t=t_0$, изображается всеми возможными точками некоторой определенной очень малой, однако также конечной области g_0 протяженности γ .

Под конечной областью мы понимаем совокупность всех комбинаций всех значений переменных $p_1, p_2, \dots, q_n$, которые удовлетворяют следующим условиям: ни одно из значений этих переменных не должно быть бесконечным. Значение первой из этих переменных должно лежать между определенными границами, различающимися на конечную величину. Для каждого такого значения первых переменных с точностью до некоторого числа значений, которое исчезающе мало по сравнению с полным числом этих значений, значения вторых переменных также должны лежать между определенными, различающимися на конечную величину границами, которые с точностью до некоторого числа скачков представляют собой непрерывные функции выбранного значения первых переменных. Для всех пар значений двух первых переменных (снова с точностью до числа, исчезающе малого по сравнению с полным числом пар значений) значение третьих переменных также должно лежать между определенными конечными границами (функциями двух значений двух первых переменных) и т. д. Определенную комбинацию значений переменных $p_1, p_2, \dots, q_n$, которая удовлетворяет этим условиям и, следовательно, лежит внутри области, мы назовем точкой этой области. Состояние, заданное соответствующими значениями координат и импульсов, называется состоянием, изображенным этой точкой, или соответствующим ей состоянием, или состоянием, лежащим в этой области. Таким образом, область в общем случае может быть представлена неравенством вида

$$f(p_1, p_2, \dots, q_n) \leq 0.$$

Под протяженностью области мы понимаем определенный интеграл $\iint \dots dp_1, dp_2 \dots dq_n$, распространенный на все комбинации значений переменных, которые лежат в этой области, т. е., следовательно, на все точки области.

Так как g_0 представляет собой хотя и очень малую, но все же конечную область, то частное V/γ должно быть конечным. Пусть n — первое целое число, которое превышает это частное, так что, следовательно,

$$n > V/\gamma. \quad (1)$$

Пусть, далее, ϑ — конечное произвольное время. Состояния наших N систем к моменту времени $t_1 = t_0 + \vartheta$ должны лежать в области $g^{(1)}$, к моменту времени $t_2 = t_0 + 2\vartheta$ — в области $g^{(2)}$ и т. д. Мы должны теперь различать два случая.

Случай 1. Области $g^{(1)}, g^{(2)}, \dots, g^{(k)}$ имеют всегда конечные части, общие с областью g_0 , какой бы длины мы ни выбрали конечный промежуток времени ϑ и каким бы большим ни было число k . Тогда на протяжении всего будущего среди N систем имеется бесконечное число таких, состояния которых соответствуют некоторым точкам первоначальной области g_0 .

Случай 2. Пусть сказанное не имеет места: тогда пусть τ представляет собой кратчайшее время, по истечении которого область, заполненная состояниями N систем, больше не будет иметь конечной части, общей с областью g_0 . Теорема Пуанкаре утверждает, что тогда всегда можно задать некоторое конечное время, по истечении которого состояния бесконечно многих N систем снова будут соответствовать точкам области g_0 . Теперь так как в случае 1 это выполняется для любого произвольного конечного протекшего времени, то можно сказать: либо состояниям бесконечного числа N систем вообще всегда соответствуют определенные точки первоначальной области g_0 , либо если этот случай имеет место не для всех времен, то всегда существует некоторый конечный промежуток времени, по истечении которого он снова осуществляется. Если области g_i не принадлежит или не находится бесконечно близко к ней ни одной точки, соответствующей покою в состоянии равновесия, для которой, следовательно, все импульсы равны нулю, а все координаты постоянны, то все же всегда можно выбрать область g_0 такой малой, что будет осуществляться не случай 1, а случай 2.

Мы должны только еще доказать теорему Пуанкаре для случая 2. Пусть $g_1, g_2, \dots$ представляют собой области, внутри которых лежат такие состояния наших N систем в моменты времени $t_1 = t_0 + \tau, t_2 = t_0 + 2\tau, \dots$, начальные состояния которых изображаются посредством всех точек области g_0 . Прежде всего проследим движение этих N систем до момента времени $t_n = t_0 + n\tau$. Совокупная протяженность всех областей $g_0, g_1, \dots, g_n$, если бы ни одна из этих областей не имела конечной общей части с какой-либо другой из них, была бы равна $n\gamma$. Но теперь все эти области должны лежать в области H , поэтому их совокупная протяженность не может превышать V , а так как согласно неравенству (1) $n\gamma > V$, то по

крайней мере две из областей $g_0, g_1, \dots, g_n$ должны иметь общую конечную часть. Таковыми могут быть области g_a и g_b , где a и b — два различных целых числа, меньших или, в крайнем случае, равных n ; пусть b будет бóльшим из них. Общей частью этих двух областей пусть будет s . Область s должна быть непрерывно связной. С помощью бесконечно многих точек нельзя образовать многообразий менее чем $2n$ измерений, не являющихся общими с областями g_a и g_b и разделенных на бесконечно многие части бесконечно малой протяженности. Ибо в таком случае по меньшей мере одна из областей g_a или g_b сама должна была бы иметь части, которые подобным образом состоят исключительно из бесконечно малых не связанных частей, что невозможно, поскольку если силы во всей области представляют собой однозначные разложимые согласно теореме Тейлора функции координат, то состояния таких систем по истечении конечного промежутка времени не могут заполнять несвязную область, если до этого времени они заполняли некоторую непрерывно связную область g_0 . Это мы будем называть теоремой С. Каждая точка области s принадлежит как области g_a , так и области g_b , так как соответствующее ей состояние имеет одна из наших N систем (система S_a) в момент времени $t_a = t_0 + a\tau$, а также одна из наших систем (система S_b) в момент времени $t_b = t_0 + b\tau$. Поэтому согласно теореме А система S_a должна иметь также и в момент времени $t_{a-1} = t_0 + (a-1)\tau$ точно такое же состояние, как система S_b в момент времени $t_{b-1} = t_0 + (b-1)\tau$. Так как первое состояние принадлежит области g_{a-1} , а второе — области g_{b-1} , то, следовательно, последние две области также должны иметь некоторую общую точку, и так как это справедливо для всех точек области s , то, поскольку области g_a и g_b имеют общую часть s , две области g_{a-1} и g_{b-1} также должны иметь общую часть s' , протяженность которой согласно теореме Лиувилля должна быть равна протяженности области s . Это мы будем называть теоремой В. Поэтому область s охватывает состояние всех систем, состояния которых до момента времени τ лежали внутри s' , точно так же как область g_1 охватывает состояния всех систем, у которых до момента времени τ состояния лежали внутри g_0 . Рассуждая таким же образом для перехода от $a-1$ и $b-1$ к $a-2$ и $b-2$ и т. д., убедимся, что области g_0 и g_{b-a} должны также иметь общую область s_0 той же протяженности, что и область s . Следовательно, среди областей $g_1, g_2, \dots, g_n$ должна существовать по меньшей мере одна, которая имеет некоторую конечную часть s_0 , общую с областью g_0 . Так как каждая точка области s_0 лежит внутри области g_{b-a} , то она изображает состояние одной из наших систем (система Σ), соответствующее моменту времени $t_0 + (b-a)\tau$. Система Σ , следовательно, представляет собой пример одной из наших N систем, которая в течение времени $(b-a)\tau$ возвращается к состоянию, снова изображаемому некоторой точкой, лежащей внутри g_0 , а так как то же самое справедливо для любой другой точки области s_0 , то мы доказали теорему, что бесконечно много из N систем, начальные состояния которых изображаются точками области g_0 , по истечении некоторого времени, меньшего, чем $n\tau$, должны снова возвратиться к состоянию, которое соответствует какой-либо из точек первоначальной области g_0 . Если задать протяжен-

ности γ и V , а также время τ , то $n\tau$ будет представлять собой некоторое конечное заданное время. Таким образом, еще раз резюмируя сказанное, мы можем сформулировать доказанную нами теорему Пуанкаре так.

Рассмотрим N систем, начальные состояния которых представлены всей совокупностью точек некоторой произвольной конечной области g_0 протяженности γ , и предположим, что ни для одной из этих систем значение какой-либо координаты или какого-либо импульса не обращаются в бесконечность в течение всего процесса ее движения. Тогда можно задать некоторую область конечной протяженности V , вне которой не лежит ни одно из состояний наших N систем по истечении произвольного времени. Тогда возможны два случая. В случае 1 каждому моменту из сколь угодно большого конечного промежутка времени, истекшего от начального момента, состояниям бесконечно большого числа наших N систем соответствуют точки той же самой области g_0 . В случае 2 по истечении некоторого конечного времени τ это соответствие больше не имеет места, но, во всяком случае, по истечении некоторого времени, меньшего, чем конечное время $V\tau/\gamma$, такое положение дел должно наступить снова. Так как то же самое, естественно, должно выполняться также и для каждой меньшей конечной части области g_0 , то мы можем сказать: несмотря на то что среди N систем имеются такие (и даже бесконечно многие), состояния которых за некоторый конечный промежуток времени покидают область g_0 и никогда не возвращаются в нее в течение как угодно долгого времени, однако точки P , которые изображают начальные состояния всех систем, обладающих указанными свойствами, никогда не могут покрыть в первоначальной области g_0 область конечной протяженности. Они образуют, как выразился Пуанкаре, сингулярные случаи. Действительно, если мы обозначим через Q точки первоначальной области g_0 , которые соответствуют таким системам, чьи состояния либо не покидают эту область в течение сколь угодно долгого времени, либо снова возвращаются через конечный промежуток времени к точкам первоначальной области, то мы уже доказали, что в каждой подобласти области g_0 конечной протяженности существует бесконечно много точек Q , которые также покрывают некоторую конечно протяженную область. Это, правда, еще не доказывает того, что последняя область не может быть меньше, чем соответствующая подобласть. Область g_0 является $2n$ -мерной. Согласно доказанному ни одна конечная часть g_0 не может быть разложена на бесконечно много бесконечно плотно сжатых многообразий меньше, чем $2n$ измерений, которые попеременно состоят то из точек P , то из точек Q . Число точек P внутри области g_0 должно, следовательно, быть бесконечно малым по сравнению с числом точек Q . Точки P нигде не могут заполнять конечной связной области, а также не бесконечно много несвязных областей, совокупная протяженность которых равна конечной величине.

До сих пор мы обсуждали только однократный возврат точки, изображающей состояние, в первоначальную область g_0 , так как доказательства этого вполне достаточно для применения в теории теплоты. Исключительно ради полноты я коротко поясню, как следует доказывать

произвольно частый возврат. Исключим некоторое число сингулярных точек, т. е. таких, совокупность которых имеет лишь бесконечно малую протяженность. Тогда точка D первоначальной области g_0 будет изображать начальное состояние некоторой системы, состояние которой по истечении какого-то конечного времени $t < V\tau/\gamma$ снова будет изображаться некоторой точкой E области g_0 . Вследствие теоремы C должна существовать некоторая конечная область k (окрестность точки D), лежащая внутри g_0 , которая обладает такими свойствами, что каждая ее точка изображает начальное состояние некоторой системы, состояние которой в момент времени t снова будет изображаться некоторой точкой какой-то другой конечной области k , лежащей внутри g_0 и содержащей точку E . Но для этой области k выполняется то же самое, что было доказано для любой конечной части области g_0 . За исключением сингулярных точек, все точки изображают те же самые состояния систем, состояние которых по истечении некоторого, опять же конечного промежутка времени снова изображается некоторой точкой области k , а следовательно, также и области g_0 . Состояния всех этих систем, следовательно, в начальный момент времени, а затем еще дважды изображаются точками области g_0 . Так как то же самое выполняется как для области k_0 , так и для любой другой конечной части области g_0 , то доказано, что, за исключением сингулярных точек, все точки области g_0 изображают состояния таких систем, которые по истечении конечного времени опять изображаются точками первоначальной области g_0 . Точно так же может быть дано доказательство для трехкратно и сколь угодно конечнократно повторяющегося возврата.

Теперь мы можем рассмотреть в свете вышесказанного утверждения г-на Цермело. Последний совершенно не использует теорему, названную нами теоремой B . Он обозначает через G совокупность всех состояний, которые в будущем однажды в конечный промежуток времени (мы будем говорить, что до момента времени T) вышли из таких состояний, которые к моменту времени t лежат в области g , а через Γ и γ — протяженности областей G и g . Последующие утверждения г-на Цермело остались для меня непонятными. Однако возможны только два случая.

Случай 1. Он думает, что протяженность Γ каждой части области G должна учитываться столько раз, сколько эта часть пересекается состояниями системы в течение времени $T - t$. Тогда Γ может неограниченно возрастать с возрастанием T . Полагая далее T постоянным, а t возрастающим, можно, правда, только уменьшить Γ ; однако вывод г-на Цермело, что из уравнения $\gamma = \text{const}$ и $\Gamma \geq \gamma$ вытекает, что Γ должно быть постоянным, является ошибочным. Если же предполагать оба времени T и t возрастающими так, что $T - t$ остается постоянным, то, конечно, Γ оказывается постоянным, но тогда опять теряет силу вывод, что Γ может только уменьшаться.

Случай 2 состоял бы теперь в том, что протяженность каждой части области G , несмотря на то что она произвольно часто пересекается состояниями системы, лишь один раз учитывается в протяженности Γ . Тогда область G не может быть больше, чем область, обозначавшаяся

выше через H ; ее протяженность, следовательно, должна приближаться с возрастанием T к некоторому конечному пределу. Если же T так велико, что мы можем считать ее достаточно близкой к этому пределу, то Γ также может лишь уменьшаться, если T и t одновременно возрастают так, что $T - t$ остается постоянным; с другой стороны, в таком случае вывод, что при одновременном возрастании T и t протяженность Γ должна оставаться постоянной, является правильным. Однако тогда каждая часть этой области может сколь угодно раз пробегаться каждым из состояний, а так как г-н Цермело совершенно не использует теоремы B , то он не может дать доказательства того, что для области, не содержащей начального состояния ни одной из рассматриваемых систем, это может случиться не больше чем некоторое определенное конечное число раз, прежде чем какая-либо из этих систем возвратится к некоторому состоянию из первоначальной области. Поэтому он так же не может задать никакой верхней границы для промежутка времени, по истечении которого какая-либо из рассматриваемых систем должна будет возвратиться к одному из таких состояний, и не дает доказательства невозможности того, что каждая из систем только по истечении бесконечного времени возвратится к одному из таких состояний, которое изображается некоторой точкой из первоначальной области. Для последнего доказательства совершенно необходима теорема, которую мы назвали теоремой B , и ее следствие, согласно которому если две произвольных области из областей, которые мы обозначали через $g_0, g_1, g_2, \dots$, имеют некоторую общую часть, то одна из этих областей должна также иметь общую часть той же протяженности и с первоначальной областью g_0 .

Так как теорема Пуанкаре сама по себе верна, то, конечно, не может быть сомнений, что доказательство г-на Цермело может быть дополнено; но я полагаю, что любой математик согласится со мной в том, что, особенно в заключительных выводах, о которых шла речь, следует выражаться абсолютно точно и ни один существенный шаг нельзя молчаливо опускать, считая его само собой разумеющимся.

Практически это означает, что, пользуясь утверждениями г-на Цермело, невозможно задать численную верхнюю границу для времени возврата в определенных случаях, которую я, например, рассчитал в цитировавшейся выше работе, так как в этих утверждениях совершенно отсутствует понятие времени τ , по истечении которого все состояния Λ систем выходят из первоначальной области g_0 . При использовании лишь выводов г-на Цермело эта верхняя граница может быть произвольно большой, т. е. также и бесконечной.

Л. БОЛЬЦМАН

О ТАК НАЗЫВАЕМОЙ *H*-КРИВОЙ *

Разрешите мне коротко рассмотреть свойства этой кривой, которую я использовал для того, чтобы сделать наглядными некоторые положения теории газов¹, в данном случае независимо от того, какой смысл она имеет в теории теплоты. Эти свойства проявляются наиболее ясным и простым образом, если структуру кривой пояснить на тривиальном примере из исчисления вероятностей.

Прежде всего рассмотрим следующий простой случай: в урне находится равное количество совершенно одинаковых черных и белых шаров. Будем извлекать шары из урны случайным образом произвольное нечетное число раз $(2n+1)$, что запишем в виде ряда

$$Z_{-N}, Z_{-N+1}, \dots, Z_0, Z_1, Z_2, \dots, Z_N.$$

После каждого извлечения из урны будем возвращать в нее вынутый шар.

Пусть, далее, n — произвольное четное целое число, меньшее, чем $2N+2$. Обозначим через a_k число белых шаров, которые появились при n извлечениях $Z_k, Z_{k+1}, \dots, Z_{k+n-1}$; причем k может быть произвольным положительным или отрицательным целым числом, включая нуль, которое лежит между $-N$ и $N-n+1$ ($2N-n+2$ возможных значений).

Теперь введем на плоскости прямоугольную систему координат. Пусть каждому значению k соответствует точка B_k с абсциссой

$$OA_k = x = k/n$$

и ординатой $A_k B_k = y$, равной взятому с положительным знаком значению выражения $1 - \frac{2a_k}{n}$. Запишем эту величину с чертой наверху², а именно

$$y = \overline{1 - \frac{2a_k}{n}}. \quad (1)$$

Прежде всего получим ряд $2N-n+2$ дискретных точек $B_{-N}, B_{-N+1}, \dots, B_{N+1-n}$. Пусть теперь и число n , и число N будут гораздо больше 1, но последнее число пусть превосходит 1 в большей степени, так что-

* Math. Ann., 1898, Bd. 50, S. 325. Пер. О. В. Кузнецовой.

¹ Nature, 1894, vol. 51, p. 413; Wied. Ann., 1897, Bd. 60, S. 392. Там же имеется даже рисунок *H*-кривой. (Примеч. Л. Больцмана.)

² Можно также выбрать y в виде $y = \left(1 - \frac{2a_k}{n}\right)^b$ и считать, что b равно 2 или любому другому положительному числу. Тогда получится большая совокупность *H*-кривых. Так как я сейчас не собираюсь заниматься исчерпывающим геометрическим обсуждением всех возможных *H*-кривых, но хочу по возможности кратко сделать наглядными ее свойства, находящие применение в физике, то я ограничусь рассмотренным

бы частное N/n тоже было значительно больше 1; при этом я подразумеваю хотя и сколь угодно большие, но всегда конечные числа (не в метафизическом смысле бесконечные). Тогда каждые две соседние точки B_k и B_{k+1} настолько близки друг к другу, что разность их абсцисс (и ординат) стремится к нулю при возрастании n ; а именно, первая разность равна $1/n$, вторая — в два раза больше — $2/n$.

Теперь ряд точек, обозначенных буквами B , назовем кривой, а именно H -кривой, построенной по принципу лото, не утверждая, что она действительно обладает всеми свойствами, которые в геометрии требуются от кривой. А именно, она не обладает тем свойством, что положение каждой точки должно определяться одной и той же аналитической формулой. Здесь же положение определяется результатом реального процесса, зависящего от неизвестных причин; можно сказать, что оно управляется случаем. Тем не менее нельзя отрицать, что в принципе возможно проделать $2N+1$ описанных выше извлечений шаров, где N — достаточно большое число, и если еще и для n взять определенное значение, малое по сравнению с N , но большое по сравнению с 1, то можно нарисовать соответствующую H -кривую, точнее, $2N - n + 1$ соответствующих точек B . Выполним снова $2N+1$ извлечений шаров и затем еще столько же; таким способом можно получить произвольно много других H -кривых, которые не будут совпадать, но будут иметь общие свойства, об отыскании которых как раз идет речь.

Так как n предполагается большим, то a_k в высшей степени вероятно (т. е. для подавляющего большинства значений k) очень близки к $1/2n$, поэтому y очень близок к нулю. Следовательно, H -кривая почти во всех точках совпадает с осью абсцисс. Но если N выбрать достаточно большим, тогда могут встретиться такие точки H -кривой, в которых она удаляется от оси абсцисс на конечное расстояние. Назовем такие точки пиками.

Если, например, принять $N = 1000 \cdot 2^n$, причем n — уже очень большое число, то имеется шанс, что в ходе всех $2N+1$ извлечений от Z_{-N} до Z_N 2000 раз наступит случай, что в следующих n извлечениях каждый раз появится черный шар. Если k — номер первого извлечения в этом ряду, то $a_k = 0$, поэтому $A_k B_k = y = 1$. Точно так же, если ордината H -кривой равняется единице, то при $N = 1000 \cdot 2^n$ может оказаться, что в результате всех $2N+1$ извлечений приблизительно 2000 раз подряд будет вынут белый шар. Максимальный пик, когда ордината достигает 1, будет иметь место почти 4000 раз в результате всех $2N+1$ шагов. Число пиков, высота которых отличается от нуля на малую, но конечную величину, еще больше.

Рассматриваемая до сих пор H -кривая, несмотря на ее непрерывность, не имеет касательных в строгом смысле слова, т. е. направление хорды, проведенной из некоторой определенной точки кривой к другой очень близкой точке, при стремлении последней к первой точке не приближается с необходимостью к некоторому пределу.

Далее, увеличим k на единицу, перейдя, следовательно, от точки B_k к точке B_{k+1} , так что абсцисса увеличится на $1/n$. Далее, пусть a_k — число

белых шаров, вынутых в результате $Z_k, Z_{k+1}, \dots, Z_{k+n-1}$ извлечений. Увеличив k на единицу, мы выбросим Z_k и вместо этого введем извлечение Z_{k+n} . Если в результате каждого из этих извлечений будут вынуты шары одного и того же цвета, то значение a_k , а потому и y не изменятся. Прямая $B_k B_{k+1}$ параллельна оси абсцисс. Если, наоборот, будут вынуты шары разных цветов, то значение a_k изменится на единицу. При переходе от точки B_k к точке B_{k+1} ордината в соответствии с уравнением (1) изменяется на $2/n$, и это вдвое больше, чем приращение абсциссы, так что прямая $B_k B_{k+1}$ образует с одним или другим направлением оси абсцисс угол, тангенс которого равен двум.

Все же когда l велико по сравнению с единицей, но мало по сравнению с n , хорда, проведенная через точки B_k и B_{k+l} , в подавляющем большинстве случаев приближается к некоему пределу, который мы можем назвать квазикасательной.

Пусть, например, ордината $B_k = 1$, так что B_k — наибольшая ордината самого высокого из всех возможных пиков. При этом соответствующее a_k равно нулю или n . Мы рассмотрим первый случай $a_k = 0$, т. е. тот, когда в результате $Z_k, Z_{k+1}, \dots, Z_{k+n-1}$ извлечений не будет вынут ни один белый шар. Перейдем к точке B_{k+l} , увеличив k на l , т. е. после того, как будет выполнено l извлечений шаров $Z_k, \dots, Z_{k+l-1}$, при этом исключим l извлечений $Z_k, \dots, Z_{k+l-1}$ и введем вместо этого l извлечений $Z_{k+n}, \dots, Z_{k+n+l-1}$. Мы знаем, что в результате первых l извлечений не будет вынут ни один белый шар; в результате последних, когда l — некоторое большое число, белые шары с большой вероятностью будут вынуты около $1/2 l$ раз. Поэтому вероятно, что a_{k+l} на $1/2 l$ больше, чем a_k . Из формулы (1) следует также, что ордината точки B_{k+l} на l/n меньше, чем ордината точки B_k , а так как абсцисса первой точки на столько же больше, чем абсцисса второй, то прямая $B_k B_{k+l}$ наклонена к оси абсцисс под углом 45° . Если ордината точки B_k отличается от нуля на конечную величину, то подобным же образом можно определить направление квазикасательной. Если ордината точки B_k очень мало отличается от нуля, как это имеет место для большинства точек кривой, очень близких к оси абсцисс, то квазикасательная параллельна оси абсцисс.

Мне хотелось бы, чтобы меня правильно поняли, так как я полагаю, что профессиональный геометр с иронией воспринимает H -кривую. Я могу только напомнить, что кривые записей метеорологических, барометрических, термометрических и пр. показаний, обнаруживают внешние черты, которые напоминают свойства H -кривой. Никоним образом не исключено, что, как и в этих кривых, ожидаемые положения точек H -кривой в каждый момент определяются различными противодействующими причинами, которые в соответствии с законами теории вероятностей обуславливают то более высокое, то более низкое расположение точек, в течение длительного времени обнаруживается некая правильность, так что хорда, проведенная через отдаленные друг от друга точки, имеет конечный фиксированный наклон по отношению к оси абсцисс, несмотря на многочисленные маленькие зубцы кривой. Бывает, и даже часто, как и в рассматриваемом мною случае, что некая сила, которая кажется нам

постоянной, является таковой только при усреднении по длительному интервалу, тогда как если бы мы могли наблюдать ее изменения за малые отрезки времени, то обнаружилились бы осцилляции, которые описываются законами теории вероятностей.

Я хочу рассмотреть несколько ближе только одно-единственное свойство H -кривой. Очевидно, все равно, сделаем ли мы $2N+1$ извлечений в последовательности $Z_{-N}, Z_{-N-1}, \dots, Z_N$ или в обратной $Z_N, Z_{N-1}, \dots, Z_{-N}$. Правда, при этом рассматриваются не совершенно симметричные относительно оси ординат H -кривые, но H -кривые, которые в среднем в направлении возрастания абсцисс описываются теми же законами, что и в направлении убывания абсцисс. Невозможно доказать, что она обладает неким свойством для возрастающих значений абсциссы и не обладает точно таким же свойством для убывающих значений.

Теперь обозначим через J кривую, которая обладает одинаковой симметрией относительно положительных и отрицательных абсцисс и в каждой точке имеет касательную в обычном смысле. Это должно иметь место, когда H -кривая большей частью располагается очень близко к оси абсцисс и только в отдельных точках поднимается над ней на конечное расстояние. Обозначим через P все точки J -кривой, для которых ордината принимает необычно большое значение y_1 . Если мы из каждой такой точки продвинемся на конечное расстояние в положительном или отрицательном направлении оси абсцисс, то мы, как правило, попадаем в точку с меньшей ординатой, однако производная dy/dx в точке P может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Среднее значение этих производных для всех точек P равно нулю.

Однако это несправедливо для H -кривой. Снова выделим все точки, ординаты которых y_1 имеют значения, отличающиеся на конечную величину от нуля, обозначив их через Q . Пусть абсциссы всех этих точек возрастут на величину $\Delta x = 1/n$, при этом соответствующие приращения ординат будут либо положительными, либо отрицательными. Напротив, если мы положим для тех же точек приращение абсцисс $\Delta x = l/n$, причем l — некоторое большое число, то всегда, когда l велико, но меньше n , соответствующее приращение ординаты Δy не только почти без исключения отрицательно, но среднее значение отношения $\Delta y/\Delta x$ для всех точек Q стремится к определенному пределу.

Естественно, это справедливо при движении как в положительном, так и в отрицательном направлении по оси абсцисс. Пределы отношения $\Delta y/\Delta x$ также одинаковы по величине и противоположны по знаку для положительного и отрицательного Δx .

Имеются три возможных расположения точки Q . Первое, когда она находится на самом высоком острие выпуклости H -кривой и кривая с двух сторон от нее опускается. Второе, когда самое высокое острие находится так близко около выпуклости, что кривая поднимается с одной или другой стороны или даже с двух сторон, если продвинуться в направлении оси абсцисс на $1/n$ или на небольшое число, кратное $1/n$; но если значение абсцисс увеличить или уменьшить на l/n , где l — достаточно большое число, но меньше n , ордината уменьшается.

Третья возможность, когда на конечном расстоянии от пика, на котором расположена точка Q , находится пик, равный по высоте или больший чем y_1 . То, что с увеличением высоты пиков частота их появления так резко уменьшается, что среди всех точек Q встречается лишь исчезающе малое число тех, для которых осуществляется третья возможность, есть характерное свойство H -кривой.

При объяснении характерных свойств H -кривой не возникнет никаких трудностей, если через каждые две соседние точки, обозначенные через B , провести произвольный маленький отрезок кривой. Алгебраически такие маленькие связывающие кривые могут быть сконструированы следующим образом. Предположим, что мы совершаем ход Z_0 в нулевой момент времени, ход Z_1 в момент времени $\tau = 1/n$, Z_2 в момент времени $2\tau = 2/n$, ..., Z_k в момент времени $k\tau$. Далее обозначим через $f_k(t)$ некую функцию, которая всегда равна нулю, если в результате Z_k шага оказывается вынутым черный шар. Если, наоборот, в результате Z_k шага оказывается вынут белый шар, то

$$\begin{aligned} \text{для } t \leq (k-n-\nu)\tau & f_k(t) = 0, \\ \text{для } (k-n-\nu)\tau \leq t \leq (k-n)\tau & f_k(t) = \varphi[t - (k-n-\nu)\tau], \\ \text{для } k\tau - n\tau \leq t \leq k\tau & f_k(t) = 1, \\ \text{для } k\tau \leq t \leq (k+\nu)\tau & f_k(t) = \varphi[(k+\nu)\tau - t], \\ \text{для } (k+\nu)\tau \leq t & f_k(t) = 0. \end{aligned}$$

Самый простой случай имеет место, если положить $\nu = 1$. Можно положить ν также равным 2 или 3 или даже некоторому числу, большему 1, но меньшему n . При этом $\varphi(u)$ может быть некой произвольной функцией u , которая при $u=0$ равна нулю, при $u=\nu\tau$ равна 1, а между первым и последним значением непрерывно возрастает. Положим

$$y = \sum_{k=-N+n}^{k=n} f_k(t),$$

и, откладывая на оси абсцисс значение t , а на оси ординат соответствующие значения y , получим некую непрерывную в математическом смысле кривую. При $\nu=1$ ординаты этой кривой, которые соответствуют значениям t , покрывающим все многообразие τ , точно совпадают с ординатами отдельных точек, из которых состоит рассматриваемая нами H -кривая. Для других значений ν они лишь незначительно различаются.

Новая H -кривая, которую можно назвать непрерывной, построенной по принципу лото H -кривой, в известной степени имеет также касательные в обычном смысле слова, если приращение абсцисс меньше, чем $1/n$. Если же приращение абсциссы Δx больше $1/n$, но всегда меньше 1, то частное $\Delta y/\Delta x$ приближается к другому пределу, который соответствует квазикасательной.

Здесь мне кажется естественным обнаружить свое намерение, заключающееся в том, чтобы приписать аналогичные свойства H -кривой, ис-

пользуемой в теории газов, когда эти газы состоят из очень большого, но конечного числа совершенно изолированных молекул; это не заключает внутреннего противоречия, ибо кривые с такими свойствами могут быть сконструированы геометрически.

Для таких газов величина H , выражающая меру вероятности или неупорядоченности некоего состояния, с подавляющей вероятностью будет возрастать, если исходным является упорядоченное состояние, при котором значение H отличается на некоторую конечную величину от своего максимального значения. В дальнейшем в течение очень большого времени значение H остается равным своей максимальной величине, однако по истечении еще более длительного времени функция H принимает значение, которое отличается на конечную величину от максимального.

Когда соударения длятся бесконечно короткое время, H -кривая похожа на рассмотренную нами вначале кривую, так как тогда значение величины H внезапно изменяется только в момент соударения; когда же соударения длятся краткое, но конечное время, H -кривая похожа на непрерывную H -кривую, построенную по принципу лото. Всегда возможно получить обращенную временную последовательность состояний газа путем обращения времени. Может также случиться, что вначале значение H очень близко к максимальному и в относительно короткое время значительно отклонится от него; однако задача, состоящая в том, чтобы найти начальное состояние всех молекул, удовлетворяющее последнему условию (назовем его критическим начальным состоянием), является до некоторой степени неоднозначной, ибо такое начальное состояние определяется не соответствующим значением H , но только тем, что начальные положения и движения всех молекул определенным образом подобраны.

Конечно, реальные частицы никогда не ведут себя как система, состоящая из конечного большого числа молекул газа. Это имеет место потому, что реальные частицы никогда не могут быть в контакте со всеми остальными телами. Механистическое мировоззрение, заключающееся в том, что начальному состоянию мира соответствует упорядоченное состояние молекул, поясняется тем, что часто реальные частицы ведут себя приблизительно как система конечного числа молекул газа, находящаяся вначале в упорядоченном состоянии, при котором значение H существенно отличается от максимального значения, и никогда как система молекул газа, которая вначале находится в критическом состоянии, при котором вначале H имеет максимальное значение, но вскоре уменьшается.

Так как частицы, с которыми мы экспериментируем, принадлежат Вселенной, то очень велика вероятность, что вначале Вселенная находилась в упорядоченном состоянии и это состояние переходит в неупорядоченное под действием внешних влияний. Не подлежит сомнению, что с таким же успехом может быть мыслима Вселенная, в которой течение всех естественных процессов обращено во времени; однако человек, живущий в таком обращенном времени, не имел бы никаких ощущений, отличных от наших. Только то, что мы называем будущим, он обозначит как прошлое, и наоборот.

Вена, декабрь 1897 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Л. ПОЛАК

ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН И РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

...неустанно

Первоначала вещей в пустоте необъятной **мятутся**...

Знай же: идет от начала всеобщее это блужданье,

Первоначала вещей сначала движутся сами,

Следом за ними тела из малейшего их сочетанья .

Лукреций Кар. О природе вещей

1. ПРЕДЫСТОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗА

Историю развития философской атомистики, восходящей к Левкиппу, Демокриту, Эпикуру, Лукрецию, мы не рассматриваем, хотя большое число разнообразных философских и натурфилософских работ, ставших известными до XIX в., не могли не оказать большого влияния на формирование общих атомистических предпосылок конкретных физических теорий, как, например, в первую очередь молекулярно-кинетической теории газа (или, в более общем виде, вещества). Интересующихся развитием философской и натурфилософской атомистики отсылаем к источникам¹.

Предыстория любой области физики характеризуется обычно богатством идей, не нашедших должного математического оформления и экспериментального обоснования, слабой эвристической ценностью, а также отсутствием преемственности, так сказать, зацепляющей последовательности научных работ, растущих как количественно, так и вширь и вглубь. Все это имело место и в предыстории молекулярно-кинетической теории газа.

Под кинетической теорией газов мы понимаем математический вывод свойств газа, исходя из гипотезы о том, что газ состоит из большого числа малых частиц, находящихся в состоянии очень быстрого движения (причем понятие «очень быстрое» уточняется в ходе исследования проблемы). Первым шагом этой теории был вывод закона идеального газа $pV \sim T$ (обозначения общепринятые). Согласно кинетической теории газа

¹ Harig G. Klassische und moderne Atomistik. Leipzig: NTM, Teubner, 1967, H. 9, S. 1—23. *Зубов В. П.* Развитие атомистических представлений до начала XIX века М.: Наука, 1965.

его упругость — давление на стенки сосуда, в котором он содержится, сопротивление сжатию — при не слишком высоких давлениях (значение которых подлежит определению исходя из согласования теории и эксперимента) обусловлено движением молекул (атомов), а не их взаимным отталкиванием или какими-нибудь иными силами их взаимодействия. В теории устанавливается $pV \sim \bar{v}^2$ ($\bar{v}^2$ — средний квадрат скорости молекул) при допущении, что их размерами и взаимодействием можно пренебречь. Далее отождествляют с помощью более или менее убедительных аргументов $\bar{v}^2$ с T .

Кинетическую теорию газов можно рассматривать как соединительное звено между атомной теорией вещества и теорией взаимопревращения тепла и механической энергии (термодинамика). Хотя ранее многие философы утверждали, что теплота есть просто движение атомов, а не некий «флюид», их теории не содержали ни экспериментальных доказательств, ни математических выводов газовых законов из этой предпосылки. Особенно препятствовала им привычная идея о том, что атомы взвешены в «эфире», что приводило к чрезмерно и ненужно сложной картине их движения². Для физиков XIX в. задача облегчалась тем, что «эфир» физических теорий становился все более и более тонким и практически мог уже не влиять на движение атомов.

Доказательство того, что давление газа обратно пропорционально его объему при постоянной температуре, впервые дано Д. Бернулли в 1738 г.³ Он также пытался учесть эффект конечного размера частиц, но его аргументация некорректна, так как он полагал, что объем газа V должен быть заменен эффективным объемом $V-b$, где b — объем, занятый самими частицами. Однако, как показано позднее, если в $b \ll V$ (случай, рассматриваемый Д. Бернулли), то b равно четверти объемам частиц.

Последовательные поколения Бернулли сохранили традицию математической физики, например в 1912 г. Леонард Бернулли (1879—1939) читал лекции по кинетической теории материи в Базеле.

Кинетическая теория в некоторой мере еще жила в сочинениях М. В. Ломоносова (1711—1765), Ж. де Люка (1727—1817) и К. Ле Сажа (1724—1803) в Женеве. Тем не менее очень мало было сделано, чтобы обеспечить математическое развитие теории или убедить большинство ученых в ее ценности.

Атомно-кинетические взгляды на строение вещества, физический смысл давления газа и уравнения состояния рассмотрены кратко в двух

² Первым, кто пытался дать математическую формулировку кинетической теории, был Л. Эйлер в 1727 г. Его теория была основана на «вращении вихрей в эфире», а давление определялось разностью плотностей молекул и эфира, численные подсчеты по экспериментальным данным Бойля не привели к разумным значениям плотности молекул. Однако Эйлер вывел, что упругость газа пропорциональна квадрату линейной скорости (*Hooykaas R.* — Arch. Inst. Hist. Sci., 1948, vol. 2, p. 180, *Brush S. G.* — Ann. Sci., 1957, vol. 13, N 3, p. 188).

³ *Бернулли Д.* Гидродинамика, или Записки о силах и движении жидкостей. Сер. «Классики науки». Л.: Изд-во АН СССР, 1959, разд. 10.

статьях М. В. Ломоносова⁴, которые, к сожалению, оказались неизвестными физикам середины XIX в., когда молекулярно-кинетическая теория газа заново создавалась как математически разработанная физическая теория.

Ле Саж в свою очередь указывает ряд авторов, у которых уже до него были аналогичные идеи. «Следы подобного воззрения на природу воздуха (т. е. газа — Л. П.) и даже некоторых других жидкостей встречаются у различных авторов, которые предшествовали мне: Лукреций Кар «О природе вещей», кн. II, стихи 112—141; П. Гассенди в первой части своей физики, середина 8-й главы 4-й книги и начало 4-й главы 6-й книги; Бойль в своих «Новых физико-математических опытах над упругой силой воздуха и их результатах», равно как и в его «Трактате о жидком и твердом состоянии»; Пиран в «Истории Парижской академии наук» за 1708 г. ... «Форономия» Эрмана, книга 2-я, гл. 6; Дан. Бернулли в 10-й части своей «Гидродинамики»⁵⁻⁶.

В 1824 г. ставшая знаменитой впоследствии работа С. Карно (1796—1824) была не замечена во Франции, и только Клапейрон — товарищ Сади Карно по Политехнической школе — опубликовал статью, связанную с работой Карно. Однако в это время уже стали появляться работы по молекулярно-кинетической теории газа.

Первые из них, несомненно, принадлежат английскому ученому Дж. Герапату⁷.

Требовалось установить, что: 1) тепло есть молекулярное движение и только оно, 2) молекулы двигаются свободно в пространстве в газах, а не колеблются около фиксированных положений.

Дж. Герапат (J. Herapath, 1790—1868) в 1820 г. представил в Королевское общество манускрипт «A mathematical inquiry into the gases, laws and principal phenomena of heat, gases, gravitation, etc.».

Г. Дэви отверг этот мемуар для «Philosophical Transactions». Тогда Герапат опубликовал его в 1821 г. в «Annals of Philosophy». Попытки Герапата популяризовать свою теорию не увенчались успехом.

Джоуль был под прямым влиянием работ Герапата (в частности, его книги «Mathematical Physics», 1847), но его статьи тоже не привлекли к себе внимания.

Герапат послал в июне 1821 г. свою работу Лапласу, и в сентябре 1821 г. последний доложил ее Парижской академии наук.

Герапат был первым, кто показал, что кинетическая теория может дать простое объяснение многим явлениям, как, например, изменение

⁴ Ломоносов М. В. Попытка теории упругой силы воздуха, 1745; Добавление к размышлениям об упругой силе воздуха. Перепеч. в кн.: Основатели кинетической теории материи. М.; Л.: ОНТИ, 1937, с. 19 и 28.

⁵⁻⁶ Цит. по: Clausius R. Über die Art von Bewegungen, welche wir Wärme nennen.— Pogg. Ann., 1857, Bd. 100, S. 253. См. также: Основатели кинетической теории материи, с. 42.

⁷ Herapath J.— Ann. Phil. (New series), 1821, vol. 1, p. 280. См. также: Brush S. G. The development of the kinetic theory of gases. I. J. Herapath.— Ann. Sci., 1957, vol. 13, N 3, p. 188—198.

состояния, диффузия, распространение звука. Его объяснения этих явлений не всегда правильны, но всегда оригинальны. Последующие авторы по большей части упоминают его как основателя теории, но не рассматривают конкретного вклада в нее. Его теория основывалась на следующих постулатах: 1) материя состоит из твердых (а не упругих) атомов, 2) твердые и жидкие тела состоят из этих атомов, которые могут быть различны по размерам и форме, 3) газы состоят из атомов, свободно движущихся, 4) тепло растет благодаря интенсивному движению атомов и пропорционально их импульсу (т. е. v , а не v^2), 5) газ очень высокого разрежения заполняет все пространство и распространяется до «предельных границ» (этот постулат нужен Герапату для объяснения тяготения).

Джон Джеймс Уотерстон (J. Waterston, 1811—1883) разрабатывал кинетическую теорию газов и некоторые ее приложения, но за свою долгую жизнь не получил признания. Только восемь лет спустя после его смерти лорд Релей в 1891 г. нашел в Архиве и опубликовал в 1893 г. со своими замечаниями статью Уотерстона⁸, представленную в Королевское общество в декабре 1845 г., доложенную в марте 1846 г. (краткое содержание напечатано в «Proceedings»)⁹; публикацию статьи в полном виде Королевское общество отклонило. Конечно, опубликование ее в 1893 г. могло иметь значение, строго говоря, только для подтверждения того факта, что в 40—50-х годах XIX в. идеи кинетической теории газов, как принято говорить, носились в воздухе. В этом смысле Уотерстон предстает перед нами как трагическая фигура. Что же сделано им?¹⁰ Он исследовал глубже, чем Герапат, влияние расширения и сжатия системы молекул на ее живую силу, рассмотрел теорию удельной теплоемкости, впервые установил закон распределения энергии между молекулами различного веса в смеси, и, что самое важное, он впервые в явном виде отождествил абсолютную температуру газа с квадратом скорости его молекул, хотя и подчеркнул, что это отождествление основано лишь на аналогии между поведением реального газа и идеальной системы упругих шаров. Не удивительно, что два исследователя: экспериментатор Джоуль и теоретик Клаузиус, создавшие основы термодинамики, независимо пришли к кинетической теории газа¹¹. Однако некоторые из их коллег не хотели принять за основу теории тот частный вид движения атомов, который Джоуль и Клаузиус (живая сила поступательного движения упругих шаров) считали определяющим теплоту. Ранкин, Гельмгольц, В. Томсон предпочитали вихревую теорию атома, в которой основ-

⁸ Phil. Trans., 1893, vol. 183A, p. 5

⁹ Waterston J. The collected scientific papers Edinburgh, 1928, vol 1, 2

¹⁰ Уотерстон, так же как Герапат, основной целью своих работ по кинетической теории газов считал объяснение тяготения без ньютоновского дальнего действия.

¹¹ Джоуль отметил, что основы его теории были даны ранее Герапатом (см. Phil Mag, 1854, vol. 14 (ser. 4), p. 214); Клаузиус утверждал, что он разработал основную идею кинетической теории сам, но не публиковал свои результаты до тех пор, пока не появилась статья Крёнига (см. Pogg. Ann., 1857, Bd. 100, S. 353; Phil Mag, 1857, vol. 14, S. 108).

ную роль играло вращательное движение и которая казалась им обоснованной гидродинамически¹².

Джоуль, после того как он установил экспериментально эквивалентность тепла и механической работы, возродил в 1848 г. теорию Герапата и использовал ее для вычисления скорости молекулы водорода и удельных теплоемкостей нескольких газов¹³. Он считал, что теплота, возможно, есть живая сила вращательного движения согласно предположению Г. Дэви¹⁴, но полагал, что теория Герапата проще. Джоуль не дал никаких доказательств этому, но произвел ряд вычислений, исходя из представления о живой силе поступательного движения.

Август Карл Крёниг (A. Krönig, 1822—1879) обычно рассматривается как ученый, стимулировавший дальнейшее развитие кинетической теории газов в работах Клаузиуса, Максвелла, Больцмана. Его короткая статья была опубликована в 1856 г.¹⁵ и имела влияние, значительно превосходящее значение ее подлинного содержания. Этот факт может быть (по крайней мере частично) объяснен личным влиянием и авторитетом самого Крёнига (профессор *Realschule*¹⁶ — Высшая техническая школа — в Берлине, редактор «Успехов физики» в течение нескольких лет, влиятельная фигура в Немецком физическом обществе). Кроме этой работы и доклада о диффузии газа, прочитанного в 1858 г. на сессии Физического общества, он написал несколько статей, главным образом по вопросам химии. Он написал также опубликованную в 1864 г. книгу о химии¹⁷. Эта связь с химией, конечно, не случайна, потому что именно в химии атомистические представления в середине XIX в. укрепились и оказались эвристически ценными. Работа Крёнига независима от Джоуля и Герапата, но не содержит в себе каких-либо реальных успехов по сравнению с результатами этих авторов.

Крёниг вывел закон идеального газа из простейшего предположения о совершенно упругих шарах, движущихся параллельно трем взаимно перпендикулярным осям с общей скоростью v . Он с самого начала допустил явную ошибку, считая, что давление одной молекулы, вызванное изменением импульса, равно mva , где a — число соударений в единицу времени (а не $2mva$). Окончательная формула Крёнига $p = nmv^2/V$, причем все постоянные множители он опускает (V — объем системы,

¹² Thomson W.— *Phil. Mag.*, 1867, vol. 34, p. 15.

¹³ Работа Джоуля была доложена на заседании Манчестерского литературного и философского общества 3 октября 1848 г. и опубликована в его «*Memoires*» в ноябре 1851 г. (перепеч.: *Phil. Mag.*, 1857, vol. 14, p. 211), после того, как Клаузиус выразил недовольство тем, что он не был в состоянии получить копию этой статьи и сказал: «Достойно сожаления, что Джоуль не опубликовал свой мемуар в более широко распространенном журнале» (см. *Clausius R.—Pogg. Ann.*, 1857, Bd. 100, S. 353; *Phil. Mag.*, 1857, vol. 14, p. 108).

¹⁴ Davy H. *Elements of chemical philosophy*. L., 1812, p. 95.

¹⁵ Krönig A.— *Pogg. Ann.*, 1856, Bd. 99, S. 315.

¹⁶ В историко-научной литературе не раз называли А. Крёнига школьным учителем, что ошибочно, так как речь идет не о школе в обычном понимании, а о Высшей технической школе.

¹⁷ Krönig A. *Die Chemie*. B., 1864.

n — число молекул). Предположив, что температура, измеренная от абсолютного нуля, равна mv^2 , Крёниг показывает, что его формула эквивалентна законам Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Далее он рассматривает влияние гравитационного поля и весьма элементарно обсуждает вопрос об удельной теплоемкости газов, не делая при этом никаких вычислений или сравнений с экспериментом.

Историческая роль весьма примитивной работы Крёнига определяется не ее содержанием, а тем, что она была первой, ставшей широко известной (кроме статьи Джоуля, оставшейся незамеченной) публикацией, увидевшей свет после установления закона сохранения энергии.

Надо, однако, отметить, что уже Крёниг упоминает законы теории вероятностей: «Пути каждой молекулы... беспорядочны... Согласно законам исчисления вероятностей вместо этой совершенной беспорядочности должна возникать полная регулярность»¹⁸

2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗА В РАБОТАХ КЛАУЗИУСА

Р. Клаузиус (1822—1888) был крупнейшим физиком-теоретиком середины XIX в. Его важнейшие работы относятся ко второму закону термодинамики и к молекулярно-кинетической теории газа.

Он ввел в физику понятие энтропии, исследовал математическое выражение второго закона термодинамики, рассмотрел с его помощью ряд частных задач, удачно опроверг многочисленные возражения против этого закона, которые возникли у современных ему ученых.

Исключительная ясность аргументации, четкость изложения, тщательное выяснение всех допущений, физически отчетливая оценка экспериментальных данных характерны для Клаузиуса. Его работы по кинетической теории газа, так же как и по второму закону термодинамики, являются подлинно классическими.

Клаузиус был хорошо известен в Англии в 1857 г., когда его первая работа по кинетической теории увидела свет, а английский перевод большей части его статей появлялся в «Philosophical Magazine» вскоре после их опубликования в Германии. Быстрый перевод статей Клаузиуса на английский язык, а также многих работ Максвелла на немецкий, безусловно, ускорил развитие теории. В то время это отнюдь не было характерно для общения ученых, и недостаток взаимной информации сильно задерживал развитие других теорий.

Клаузиусу принадлежит знаменитая формулировка первого и второго закона термодинамики, вызвавшая воистину бесконечные дискуссии и оказавшая огромное влияние не только на развитие физики и сопряженных областей математики, но также и на философские и социально-психологические¹⁹ концепции: «Энергия мира постоянна.

¹⁸ Krönig A. Grundzuge einer Theorie der Gase.—Pogg. Ann., 1856, Bd. 99, S. 315.

¹⁹ Исследование проблемы необратимости в термодинамике (и статистической механике) послужило также стимулом для новых философских и полуфилософских (по

Энтропия²⁰ мира стремится к максимуму»²¹. Второе начало термодинамики... «самый верный из всех известных нам опытных законов, он вернее смерти, так как смерть только частный случай второго начала»²²

Анализ вклада, внесенного в термодинамику Р. Клаузиусом (и У. Кельвином), дан в работе²³.

Клаузиус сделал два важнейших вклада в кинетическую теорию газа: 1) понятие средней длины свободного пробега, которое Максвелл использовал для простого объяснения процессов переноса; 2) теорема вириала, которая составила основу позднейших исследований роли межатомных сил в связи p , V , T в уравнении состояния. Он также исследовал распределение энергии по степеням свободы и отношение удельных теплоемкостей газа; он нашел, что для одноатомного газа $c_p/c_v = 5/3$.

Клаузиус был первым, кто ввел в физику статистический метод теории вероятностей, рассмотрев, конечно, еще в очень упрощенной форме, понятие о вероятной средней длине свободного пробега, допустив для простоты, что все молекулы имеют равные скорости. Максвелл некоторое время спустя сделал решающий шаг, рассмотрев функцию распределения молекул по скоростям и начав широкое применение статистических методов.

Как и его предшественники, Клаузиус ограничил свое рассмотрение случаем идеального газа, причем он ввел следующие предположения: 1) пространство, занятое молекулами газа, бесконечно мало по сравнению с пространством, занятым самим газом; 2) время столкновения, которое изменяет движение двух молекул, бесконечно мало по сравнению с временем между двумя последовательными столкновениями; 3) влияние межмолекулярных сил пренебрежимо мало²⁴.

При соударении часть живой силы поступательного движения молекул как целого может переходить во внутреннее колебательное или вращательное движение, и наоборот; однако в состоянии динамического равновесия соотношение этих видов движения остается неизменным²⁵. Отсюда Клаузиус сделал логичный вывод, что удельная теплоемкость не должна зависеть от температуры и должна быть постоянной. Это

терминологии XVIII—XIX вв.— натурфилософских) работ о времени и так называемой «стреле времени». См., например, *Grünbaum A. Time and entropy.—Amer. Scientist*, 1955, vol. 43, N 4, p. 550—572.

²⁰ Уместно сделать замечание о термине «энтропия», которое заимствуем из кн. *Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970, с. 82*: «Клаузиус взял термин „энтропия“, чтобы иметь обозначение для понятия „преобразование“. Современное употребление этого слова скорее ближе к понятию „стыдливость“, чем к понятию „преобразование“. Этой информацией я обязан профессору Ликодису из университета Парбу».

²¹ *Clausius R.—Pogg. Ann.*, 1865, S. 353.

²² *Coudres Th. de.—Ber. Kgl. Sächsische. Ges. Wissensch.*, 1906, Bd. 58, S. 617.

²³ *Polak L. S. Development of the second law of thermodynamic in the works of Clausius and Kelwin.—XVI-th Intern. Congress of the History of Science, Edinburgh, 1977, Symp. 6, Nauka*, p. 1—18.

²⁴ *Clausius R.—Pogg. Ann.*, 1857, Bd. 100, S. 358; *Phil. Mag.*, 1857, vol. 14, p. 111—112.

²⁵ *Clausius R.—Pogg. Ann.*, 1857, Bd. 100, S. 355.

верно в классической механике, но неверно, когда надо учитывать квантовые эффекты, например при низких температурах.

Клаузиус допустил, что молекулы распределены равномерно внутри сосуда, а различные значения скоростей встречаются в разных частях сосуда с одинаковой относительной частотой; при этом в каждом элементе объема содержится так много молекул, что все направления скоростей встречаются одинаково часто. Вывод Клаузиусом уравнения состояния идеального газа отличался от предшествующих отчетливой формулировкой допущений и внимательным рассмотрением столкновений.

Теория идеального газа была встречена возражениями в 1858 г. датским метеорологом Бейс-Баллотом (1817—1890)²⁶: если молекулы движутся с огромными скоростями, как считают Джоуль, Крёниг, Клаузиус, то газы должны диффундировать и смешиваться очень быстро, что противоречит опыту. Клаузиус ответил на это возражение, введя в рассмотрение среднюю длину пути и «сферу действия» межмолекулярных сил.

Однако он все же не мог дать полного ответа на возражение Бейс-Баллота, так как не имел способа определить размеры «сферы действия». Он мог только предположить, что значение $10^3:1$ для λ/d лежит в допустимых пределах, а так как d , вероятно, очень мало, то и λ мала по сравнению с макроскопическими размерами²⁷.

Понятие средней длины свободного пробега молекулы, введенное Клаузиусом, оказалось фундаментальным и сыграло важную роль в последующем развитии кинетической теории и ее приложений.

Пожалуй, лучше всего закончить краткое изложение некоторых из замечательных работ Клаузиуса словами Гиббса:

«При чтении Клаузиуса кажется, что мы читаем механику; при чтении Максвелла и большей части ценных работ Больцмана кажется, скорее, что мы читаем теорию вероятностей. Нет сомнений в том, что широта охвата, характерная для формы, в которой Максвелл и Больцман представили проблемы молекулярной науки, дала им возможность в некоторых случаях получить более удовлетворительный и полный ответ даже на такие вопросы, которые, как казалось на первый взгляд, не требовали такого широкого подхода»²⁸.

И в заключение своей статьи о Клаузиусе Гиббс пишет: «Его подлинный памятник не лежит на полках библиотек, но находится в мыслях людей и в истории многих наук»²⁹.

²⁶ *Buyis-Ballot C. H. D.*— *Pogg. Ann.*, 1858, Bd. 105, S. 240.

²⁷ *Brush S. G.* The development of the kinetic theory of gases. III. Clausius.— *Ann. Sci.*, 1958, vol. 14, N 3, p. 185

²⁸ *Gibbs J. W. R. J. E.* Clausius.— *The scientific papers*. N. Y.: Dover Publ., 1961, vol. 2, p. 261—267.

²⁹ *Ibid*, p. 267.

3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗА И ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ В РАБОТАХ МАКСВЕЛЛА

Важнейший шаг в развитии молекулярно-кинетической теории газов был сделан великим английским ученым Дж. Клерком Максвеллом (1831—1879). Именно ему физика обязана действенным введением статистического (вероятностного) подхода в эту теорию. Его основная гипотеза состояла в том, что огромное число столкновений между молекулами газа вместо выравнивания скоростей, как это предполагали некоторые ученые до него, создает статистическое распределение скоростей, при котором могут иметь место с известной вероятностью любые скорости.

Первые мысли Максвелла о кинетической теории газов содержатся в его письме Стоксу (1819—1903) от 30 мая 1859 г.³⁰: «Я увидел в „Phil. Mag.“ от февраля 1859 г. статью Клаузиуса „О средней длине пути частицы воздуха или газа между последовательными столкновениями“ и о гипотезе упругости газа, обусловленной скоростью его частиц и прямолинейностью их путей, исключая только время их тесного сближения друг с другом — такое событие может быть названо столкновением... Я думал, что могло бы быть ценным проверить гипотезу о свободных частицах, действующих одна на другую ударом, сравнив ее с явлениями, которые, как кажется, зависят от „среднего пути“... теорию движения и столкновений свободных частиц... приложил к внутреннему трению газов, диффузии газов, теплопроводности газа (без излучения).

...У меня возникло желание вывести законы движения системы частиц, действующих друг на друга только с помощью удара, я сделал это, как некоторое упражнение в механике.

Как Вы думаете, существует ли такое полное опровержение этой теории газов, которое сделало бы абсурдным дальнейшее ее изучение, так же как поиск аргументов, исходя из измерений определенных „молекулярных“ величин, до того как мы узнаем, имеются ли вообще какие-либо молекулы? Любопытный результат состоит в том, что вязкость μ не зависит от плотности, так как

$$\mu = mv^2/\sqrt{2}\pi s^2.$$

Это, конечно, один из моих любопытных результатов — независимость трения от плотности газа. Основание этого в том, что в разреженном газе средний путь больше, так что действие трения распространяется на большее расстояние.

Имеете ли Вы способ опровергнуть этот результат принятой гипотезы?

³⁰ Memoirs and scientific correspondance of the late sir George Gabriel Stokes. Cambridge: Univ. Press, 1907, vol. 2, p. 8—11.

Мои частицы, конечно, не имеют одной и той же скорости, но скорости распределены по той же самой формуле, согласно которой распределены ошибки в теории наименьших квадратов»³¹.

Если не рассматривать несовершенные попытки Джоуля применить статистический метод, то одно из первых приложений статистического метода усреднения к физическим задачам можно найти в работе Г. Стокса³², в которой он показал, «каков должен быть средний эффект очень большого числа отдельных источников света... С этой точки зрения оптические явления становятся полностью аналогичными... поведению практически бесконечного числа частиц, образующих кубический дюйм газа».

Больцман вначале воспользовался максвелловским законом $1/r^5$ в своих исследованиях о тепловом равновесии газовых частиц³⁴, однако в одной из позднейших статей³⁵ он указывает, что с наблюдаемыми фактами можно было бы согласовать целый ряд различных допущений о молекулярных силах и реальность закона $1/r^5$ не доказана.

Работа Максвелла настолько восхитила Больцмана своей формой изложения, что «он отнес ее к разряду художественных произведений. В порыве восхищения он сравнил работу Максвелла с „могучей музыкальной драмой“»³⁶. Вот что написал Больцман: «Сначала величественно выступают вариации скоростей, затем вступают, с одной стороны, уравнения состояния, а с другой, уравнения центрального движения, и все выше вздымается хаос формул, но вдруг звучат четыре слова. „Возьмем $n=5$ “. Злой демон v (относительная скорость двух молекул) исчезает так же внезапно, как неожиданно обрывается в музыке дикая, до сих пор все подавлявшая партия басов. Как от взмаха руки кудесника, упорядочивается то, что раньше казалось неукротимым. Нечего объяснять, почему произведена та или иная подстановка: кто этого не чувствует, пусть не читает Максвелла. Он не автор программной музыки, который должен комментировать свои ноты. Стремительно раскрывают перед нами формулы результат за результатом, пока нас не ошеломит заключительный эффект — тепловое равновесие тяжелого газа, и занавес падает»³⁷.

Л. Больцман восхищался не только работами Максвелла по кинетической теории, что, впрочем, не мешало ему отмечать и критиковать

³¹ Ibid, p 9—10

³² Stokes G. G. On the composition of streams of polarised light from different sources — Cambr Phil Soc, 1853

³³ Tait P. G. Light. 2nd ed. Edinburgh, 1889, p 237

³⁴ См статью «О тепловом равновесии между многоатомными частицами газа».

³⁵ Boltzmann L. Über die Möglichkeit der Begründung der kinetischen Gastheoria auf anziehende Kräfte allein — Wied Ann, 1885, Bd. 24, S. 37. Больцман пишет «чтобы иметь возможность решить, какое представление больше всего подходит к реальным молекулам, которые несомненно представляют собой очень сложные индивиды» (с. 32).

³⁶ См. Plank M. James Clerk Maxwell in seiner Bedeutung für die theoretische Physik in Deutschland — Naturwiss., 1931, Bd. 19, S. 889—894, рус. пер. в кн: Максвелл Дж. Клерк. Статьи и речи. М.: Наука, 1968, с. 237.

³⁷ Boltzmann L. Gustav Robert Kirchhoff. — Populäre Schriften. Leipzig: J. A. Barth. 1925, S. 75.

ошибки в них, особенно высоко он оценивал труды Максвелла по теории электромагнитного поля. Он и сам работал в этой области и написал книгу о теории Максвелла³⁸.

Первый вывод Максвеллом закона распределения скоростей молекул был основан на том, что Максвелл полагал, что все направление отдачи после столкновения двух упругих шаров являются равноправными. По-видимому, он считал, что это обеспечивает как то, что все направления движения являются равновероятными, так и то, что вероятность распределения для каждой компоненты скорости не зависит от значений других ее компонент. Однако он позже понял, что справедливость второго допущения не очевидна, и попытался найти другое доказательство³⁹, в котором это свойство не являлось допущением, а выводилось.

В своей работе 1866 г. «On the dynamical theory of gases»⁴⁰ он снова, но очень кратко вернулся к проблеме вывода функции распределения молекул по скоростям. Отказавшись от своего предположения, рассмотренного выше, он здесь допускает, что статистически независимыми являются не компоненты скорости одной молекулы, а скорости двух соударяющихся молекул.

Максвелл показал, что его распределение является единственным устойчивым распределением⁴¹.

Равновесие в столбе газа, находящегося под действием поля тяжести, было рассмотрено Максвеллом первоначально в статье 1866 г.⁴². Он пришел к выводу, который повторил в «Theory of heat»⁴³ в 1871 г., что температура газа не зависит от высоты столба. Этот вывод вызвал дискуссию с Фредериком Гутри (Frederik Guthrie)⁴⁴. Возражения Гутри хотя и были неверными, подтолкнули Максвелла разработать новый вывод обобщенного максвелл-больцмановского распределения, из которого термическое равновесие столба газа вытекало как частный случай⁴⁵.

³⁸ Boltzmann L. Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Elektrizität und des Lichtes. Leipzig: J. A. Barth, 1891.

³⁹ Maxwell J. C.—Phil. Mag., 1860, vol. 19, p. 19—32; 1860, vol. 20, p. 21—37. Maxwell J. C. The scientific papers, 1927, vol. 1, p. 377—409.

⁴⁰ Maxwell J. C.—Phil. Trans. Roy. Soc., 1867, vol. 157, p. 49; Phil. Mag., 1866, vol. 32, p. 360; 1866, vol. 35, p. 129, 185; The scientific papers, vol. 2, p. 26—78.

⁴¹ Maxwell J. C. The scientific papers, vol. 2, p. 77.

⁴² Ibidem.

⁴³ Maxwell J. C. Theory of heat. L.: Longmans, 1871, p. 320.

⁴⁴ Guthrie F. Kinetic theory of gases.—Nature, 1873, vol. 8, p. 67; On the equilibrium of temperature of a gaseous column subject to gravity.—Nature, 1873, vol. 8, p. 486.

⁴⁵ Maxwell J. C. Clerk-Maxwell theory of gases.—Nature, 1873, vol. 8, p. 85; On the final state of a system of molecules in motion subject to forces of any kind.—Nature, 1873, vol. 8, p. 537. Только последняя из этих статей перепечатана в «The scientific papers» Максвелла.

Заметим, что первый намек на необратимые изменения в газах появился в работе Максвелла 1860 г. (Illustrations of the dynamical theory of gases.—Phil. Mag., 1860, vol. 19, p. 19—32; 1860, vol. 20, p. 21—37); «Предложение VI. Две системы частиц движутся в одном и том же сосуде; доказать, что средняя *vis viva* каждой частицы станет одинаковой для обеих систем». Доказательство основано на очень специальных

Не раз указывали на замечательное сходство первого вывода Максвелла закона распределения скоростей с доказательством закона распределения ошибок Гершелем (*Edinburgh Review*, July, 1850).

В 1845 г. Кетле, много сделавший для развития теории вероятностей, опубликовал в Брюсселе книгу (немедленно переведенную на английский язык) под длинным названием: «*Letters à S. A. R. le Duc régnant de Sax-Cobourg-et-Gotha sur la théorie de probabilités appliquée aux sciences morales et politiques*».

В 1850 г. в журнале «*Edinburgh Review*» Дж. Гершель опубликовал обзор этой книги⁴⁶, в котором попытался дать достаточно строгое, но доступное для широких научных кругов доказательство закона ошибок. Это доказательство Гершеля очень похоже с выводом закона распределения скоростей молекул, приведенным Максвеллом в его первой статье по кинетической теории в 1859 г. Обзор Гершеля был перепечатан в сборнике его статей в 1857 г., т. е. за два года до доклада Максвелла. Нельзя не отметить, что хотя мы не знаем, читал ли Максвелл этот обзор в «*Edinburgh Review*», однако хорошо известно, что он внимательно следил за работами Гершеля и восхищался ими. Поэтому очень вероятно, что он читал этот обзор в 1857 или 1858 г. (см. также его письма Кэмпбеллу и Литчфилду⁴⁷). По всей видимости, эти работы Кетле не оказали сколько-нибудь значительного прямого влияния на исследование Максвелла, а скорее важны для характеристики общей обстановки в области научного использования теории вероятностей, до того применявшейся только для анализа социальных и политических задач⁴⁸.

Из многочисленных работ и книг Кетле, которые могли быть известны Максвеллу, отметим широко распространенную во Франции и Англии книгу Quetelet Ad. «*Théorie des probabilités*» (Bruxelles: Jamar, 1834), изданную в руководимой Кетле серии «*Encyclopédie populaire*». Вот как оценивает статистический подход к проблемам кинетической теории газа сам Максвелл: «Здесь мне хотелось бы отметить, что, принимая статистический метод, в котором рассматривается лишь среднее число групп молекул, выбранных в соответствии со значением их скоростей, мы отказываемся от точного кинетического метода, в котором прослеживается движение каждой индивидуальной молекулы при всех ее столкновениях. Поэтому возможно, что, хотя полученные нами результаты и будут хорошо описывать наблюдаемые факты, пока мы рас-

допущениях, и Максвелл не сделал попытки получить здесь общую теорему об эволюции неравновесной системы к равновесному состоянию. Доказательство единственности равновесного распределения Максвелла дано им в 1866 г. (*On the dynamical theory of gases* — *Phil. Mag.*, 1866, vol. 32, p. 390; 1866, vol. 35, p. 185—217), однако Больцман высказал принципиальные критические замечания об этом доказательстве Максвелла.

⁴⁶ *Herschel J* — *Edinb. Rev.*, 1850, vol. 42, p. 1—57

⁴⁷ *Campbell L., Garnett W.* *Life of J. C. Maxwell*. L., 1882, p. 210, 217

⁴⁸ См. *Gillispie C. C.* *Intellectual factors in the background of analysis by probabilities*. — In: *Scientific change*/Ed. A. C. Crombie, N. Y.: Basic Books, 1963, p. 431; *Brush S. G.* *Foundations of statistical mechanics, 1845—1915*. — *Arch. Hist. of Exact Sci.*, 1969, vol. 4, N 3, p. 145—183.

смаатриваем поведение газа в целом, они окажутся бесполезными, когда мы настолько разовьем свои способности и усовершенствуем инструменты наблюдения, что сможем обнаруживать каждую отдельную молекулу и проследивать весь ее путь...

Распределение молекул по их скоростям, оказывается, имеет точно такую же математическую форму, как и распределение результатов измерений по величине их ошибки, рассматриваемое в теории ошибок измерения. Распределение отверстий от попаданий пуль в мишень в зависимости от их расстояния от точки прицеливания также имеет тот же самый вид, если было произведено достаточно большое число выстрелов, а все стрелки одинаково искусны в стрельбе»⁴⁹.

Работы Максвелла были развиты и обобщены Больцманом. Хотя метод научного творчества и стиль изложения у них были существенно различны⁵⁰, однако понимание важности результатов, полученных каждым из них, было свойственно обоим великим ученым. Максвелл говорит:

«Динамическая теория говорит нам о том, что случится, если две молекулы различной массы претерпят соударение. Молекула большей массы будет двигаться медленнее, чем молекула меньшей массы, так что в среднем каждая молекула, большая и маленькая, будут иметь одну и ту же энергию движения. Доказательство этой динамической теоремы, на приоритет которой я претендую, было недавно весьма развито и улучшено Л. Больцманом. Важнейшее следствие... динамическое объяснение закона Гей-Люссака...»⁵¹. В другом месте он пишет: «Л. Больцман в своей статье „Studien über Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten“ (Wien. Ber., 8 okt. 1868, Bd. 58) посвятил третью часть общему решению задачи равновесия кинетической энергии между конечным числом материальных точек. Его метод рассмотрения остроумен и, насколько я могу судить, удовлетворителен»⁵².

Переход от молекулярно-кинетической теории газа к статистической механике связан введением в рассмотрение понятия «ансамбля», который представляет статистическое распределение в данный момент времени N тождественных систем, равномерно распределенных в фазовом пространстве; ранее же рассматривалось распределение во времени состояний одной-единственной системы (для простоты — газ).

Максвелл перешел от такого рассмотрения в его ранних работах к картине, основанной на концепции ансамбля, в 1878 г., за год до смерти

⁴⁹ Maxwell J. C. Theory of heat, p. 288—289.

⁵⁰ В 1873 г. Максвелл писал Тэту: «Изучая Больцмана, я не в состоянии понять его. Он не может понять меня из-за моей краткости, а его „длиннота“ является в равной мере препятствием для меня» (J. C. Maxwell to P. G. Tait. 1873.— In: Knott C. G. Life and scientific works of P. G. Tait. Cambridge, 1911 (note 28), p. 114.

⁵¹ Maxwell J. C. Molecules.— In: The scientific papers. Cambridge: Univ. Press, 1927, vol. 2, p. 365—366.

⁵² Maxwell J. C. On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points.— Trans. Cambridge Phil. Soc., 1879, vol. 12, p. 547; The scientific papers, 1927, vol. 2, p. 713.

(On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points.—Trans. Cambr. Phil. Soc., 1879, vol. 12, p. 547—570, представлено в мае 1878 г.). Надо заметить, что эта работа была не понята последователями Максвелла в Англии, многие из которых считали, что каждая из максвелловских N систем есть молекула, а все они вместе представляют собой газ. Больцман прекрасно понял идею Максвелла, воспроизвел его доказательство в 1881 г. и использовал концепцию ансамбля для решения специальных задач. Трудно согласиться с Т. Куном, который без каких-либо доказательств утверждает, что Больцман не сделал концепцию ансамбля «...центральной. Исторически это был вклад Гиббса и Эйнштейна» (*Kuhn Th. S. Black-body theory and quantum discontinuity 1894—1912. Oxford: Univ. Press, 1978, p. 263*). Этому утверждению Куна противоречит изложение в «Лекциях по теории газов» (т. 2). Кстати, в таком контексте и сам термин «центральный» является крайне расплывчатым.

Обыкновенно с именем Максвелла связывается прежде всего представление о его работах по теории электромагнитного поля — уравнения Максвелла — электродинамика. Однако Максвелл является также автором исследований, в которых дано решение многих фундаментальных проблем в оптике, динамике, учении о цвете, теории колец Сатурна и т. п. Исключительно принципиальное значение имеют работы Максвелла по молекулярно-кинетической теории, приведшие к возникновению статистической механики, обогатившие физику не только вероятностным методом, но и конкретными его применениями (теория переноса). Максвелловское распределение скоростей (энергий) молекул — фундаментальное понятие статистической механики.

Закончить главу, посвященную краткому обзору исследований Максвелла по кинетической теории газа, лучше всего великолепными словами М. Планка:

«...Это была задача Максвелла — построить и завершить классическую теорию, и в выполнении этой миссии он достиг несравненного величия. Его имя блистает на портале классической физики, и мы можем сказать о нем: по рождению Джеймс Клерк Максвелл принадлежит Эдинбургу, как личность — Кембриджу, а труды его — достояние всего мира»⁵³.

4. ЛЮДВИГ ЭДУАРД БОЛЬЦМАН — ЧЕЛОВЕК, УЧЕНЫЙ⁵⁴

Людвиг Эдуард Больцман родился в Вене 20 февраля 1844 г., в ночь между последним днем веселого праздника масленицы, который называется исповедальным вторником, и первым днем великого поста, так называемой пепельной средой. Больцман говорил шутливо, что дата его

⁵³ *Planck M. Maxwell's influence on theoretical physics in Germany.—In: J. C. Maxwell. Commemoration Volume 1831—1931. Cambridge Univ. Press, 1931, p. 65* Рус. пер.: Максвелл Дж. К. Статьи и речи. М.: Наука, 1968, с. 242.

⁵⁴ Мы уделили несколько больше места, чем это обычно принято, характеристике личности Больцмана и некоторых событий его жизни. Причин, по крайней мере, две:

рождения была причиной того, что его настроение могло так неожиданно меняться от большой радости до глубокого горя.

Отец его работал в имперской внутренней таможенной службе, мать была дочерью купца из Зальцбурга. Людвиг Больцман и другие дети (рано умершие младший брат и сестра Хедвиг)⁵⁵ были католиками, как их мать, в то время как его предки по отцовской линии были протестантами. Такое сочетание в одной семье разных вероисповеданий часто делает детей равнодушными к конкретной форме религии, если даже они сохраняют веру в бога.

Больцман был трудолюбив и, за исключением одного семестра, шел лучшим учеником класса. Он брал уроки игры на фортепьяно. Учителем его был известный композитор Антон Брукнер. Однако Брукнер скоро прекратил уроки, так как поссорился с матерью Больцмана.

В 1863 г. Больцман поступил в Венский университет, где изучал математику и физику. Венский физический институт был основан только 14 лет тому назад Христианом Доплером; директорами были фон Эттингсхаузен и Иозеф Стефан (1835—1893)⁵⁶.

В 1868 г. Больцман получил степень доктора, а в 1869 г., в 25 лет, стал профессором математической физики университета в Граце.

В 1873 г. Больцман вернулся в Вену как профессор математики; он читал курс дифференциальных уравнений, теории чисел (который вообще читался в Вене впервые) и ряд других математических курсов, в том числе курс математических проблем механической теории тепла⁵⁷.

До отъезда из Граца он познакомился со своей будущей

во-первых, Больцман — достаточно редкий случай ученого физика-теоретика, у которого эмоциональное явно и открыто вторгалось в анализ чисто научных вопросов; во-вторых, внешне вполне благополучная жизнь университетского профессора и кабинетного ученого была наполнена невероятно интенсивным внутренним горением. Наконец, сам трагический конец жизненного пути Больцмана отбрасывает тень назад и заставляет задуматься над чрезвычайно интересной проблемой научного творчества: связью этого творчества (еще далеко не ясной и даже не очевидной) с отклонениями от того, что можно условно назвать «психологическим средним» или «психической уравновешенностью». Говоря в терминах больцмановской теории, процесс творчества есть существенно неравновесный процесс, который создает неравновесность, даже если творческая личность в начальный момент находилась в равновесии, и, наоборот, созданная неравновесность изменяет дальнейшую эволюцию этой неравновесной системы. Поэтому для изучения мало исследованного процесса творческой реализации индивидуума данные о такой, да будет позволено сказать, экстремальной личности, как Больцман, могут оказаться полезными.

⁵⁵ Жизнь Хедвиг рано и трагически оборвалась. — «помрачением разума». См. Боголюбов Н. Н., Саночкин Ю. В. Людвиг Больцман. — УФН, 1957, т. 56, вып. 1, с. 3.

⁵⁶ Стефан был энтузиастом теории электромагнитного поля Максвелла, которая отнюдь не была тогда сколько-нибудь широко распространена в Европе. Больцман вспоминает: «Когда я, еще будучи студентом, ближе познакомился со Стефаном, он прежде всего дал мне статьи Максвелла и еще английскую грамматику, так как я тогда не знал ни одного слова по-английски, словарь я получил от отца» (*Boltzmann L. Josef Stefan. — Populäre Schriften. Leipzig: J. A. Barth, 1925, S. 96*).

⁵⁷ *Die Deutsche Philosophie der Gegenwart in Selbstdarstellungen. Bd. 2, Alois Höfler. Leipzig: Meiner-Verl., 1921, S. 2.*

женой Генриеттой фон Айгентлер, которая была моложе его на десять лет. Она хотела изучать математику и физику, но по порядкам тех времен для женщины это оказалось в университете невозможным. Вспомним, как трудно далась доцентура Э. Нетер более чем тридцать лет спустя! Больцман послал Генриетте письменное предложение, так как считал письменную форму самой подходящей. Из этого письма, как отмечает его внук Д. Фламм, мы узнаем, что и сто лет тому назад инфляция была жизненно важной проблемой. Больцман пишет: «Последний год мой полный годичный заработок составлял 5400 флоринов. Этой суммы будет достаточно для семьи, однако, принимая во внимание громадный рост цен в Вене, недостаточно для того, чтобы предоставить Вам много развлечений и забав»⁵⁸.

В 1876 г. Больцман возвращается в Грац в качестве профессора экспериментальной физики и директора только что открытого Физического института. Он женился в момент вступления на эту должность и прожил в Граце почти 14 лет. Эти годы были счастливейшими годами его жизни. Здесь он создал семью, в которой было пятеро детей. Он стал последовательно деканом философского факультета и ректором.

В годы преподавания экспериментальной физики в университете Граца Больцман придумал и выполнил много механических моделей для иллюстрации теоретических концепций.

В 1890 г. Больцман принял приглашение на должность профессора теоретической физики в Мюнхенский университет⁵⁹, где и работал до 1894 г., после чего вернулся в Вену, чтобы занять кафедру теоретической физики своего учителя Стефана, скончавшегося в 1893 г.

В 1900 г. Больцман принял приглашение переехать в Германию, в Лейпцигский университет, в качестве профессора теоретической физи-



Л. Больцман с женой Генриеттой.
60-е годы XIX в.

⁵⁸ *Flamm D.* Life and personality of Ludwig Boltzmann.— In: *The Boltzmann equations*. Wien; N. Y., 1973, 9.

⁵⁹ В Мюнхене раз в неделю он встречался с группой коллег. К этой группе принадлежали математики Дик и Прингсхейм, физики Ломмель и Зонке, химик Байер, астроном Зеелигер и инженер холодильного дела Линде.



Л. Больцман. 70-е годы

ки. Вероятно, естественное стремление вернуться на родину⁶⁰ и постоянные утомительные дискуссии с В. Оствальдом⁶¹, также работавшим в Лейпциге, привели к тому, что в 1902 г. он возвращается в Вену, на свою еще не занятую кафедру теоретической физики. Кроме того, в 1903 г. Э. Мах по болезни оставляет преподавательскую деятельность, и Больцман заменяет его, приняв кафедру натурфилософии (метод и общая теория естественных наук).

В 1905 г. Больцман издает «Populäre Schriften» (Популярные статьи). В 1906 г., 5 сентября, его жизнь трагически оборвалась — тяжелое нервное заболевание приводит его к самоубийству.

Больцман любил общество, приглашал к себе своих студентов, был везде желанным гостем, так как развлекал собравшихся своим блестящим юмором, часто

мягким, иногда колючим и всегда метким и быстрым. В речи, посвященной памяти Лошмидта, Больцман рассказывает о плане Лошмидта создать в Вене «негативный» научный журнал, т. е. такой, в котором изучались бы только неудавшиеся опыты⁶². Что касается этого полушутливо-полусерьезно предлагаемого журнала, то, может быть, напоминание о том, что опыт Майкельсона — Морли долго считался печальной неудачей, покажет, что серьезного в этой затее больше, чем кажется с первого взгляда.

Блестящим образцом юмора является статья Больцмана «Поездка одного немецкого профессора в Эльдorado»⁶³. Он даже писал забавные поэмы, одна из которых называлась «Бетховен в небесах». Больцман был знатоком классической литературы, которую любил цитировать. Свою книгу «Populäre Schriften» он посвятил Ф. Шиллеру, любимому

⁶⁰ В Лейпциге Больцман скучал и по родине и по австрийским горам, кроме того, ему не нравилась саксонская кухня.

⁶¹ Биографию Л. Больцмана см.: Флам Л.—УФН, 1957, т. 56, вып. 1, с. 3—5; Флам Л.—В кн.: Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 263—267; Flamm D.—In: The Boltzmann equations. Wien: Springer, 1973, S 4—16; Broda E, Ludwig Boltzmann: Mensch, Physiker, Philosoph. В., 1957.

⁶² Больцман Л. Памяти Йозефа Лошмидта.—В кн.: Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 89.

⁶³ Boltzmann L. Populäre Schriften, Leipzig: J. A. Barth, 1905, S. 409.

поэту⁶⁴. Посвящение «Populäre Schriften» Ф. Шиллеру звучит так: «Посвящается Шиллеру, непревзойденному мастеру правдивого изображения событий, с искренним, из глубины сердца исходящим восхищением в столетнюю годовщину после его вступления в бессмертие».

Любимым композитором Больцмана был Л. Бетховен. Больцман любил играть симфонии Бетховена на фортепьяно в переложении Листа. Вместе с друзьями и сыном Артуром он часто исполнял камерную музыку. Он также любил филармонические концерты и имел абонемент в Венской опере.

Во время отпусков Больцман предпринимал далекие путешествия. Он посетил Константинополь, Смирну, Алжир, Лиссабон. Он был добросердечен, очень любил своих детей, любил природу, часто совершал длинные прогулки, хорошо знал ботанику, собирал гербарий и коллекцию бабочек.

Больцман увлекался коньками в зимнее время и плаванием летом. Он привык вставать рано утром и в последние годы жизни работал уже в пять часов утра.

Вот как рисует портрет Больцмана его друг, австрийский композитор В. Кинцль: «Он был высокого роста, сильный, с массивным черепом, с каштановыми, мелко вьющимися волосами и широким румяным лицом, окаймленным бородой, всегда немного сутулившийся; из-за близорукости он постоянно носил очки. То, что он был глубоко образованным человеком, отнюдь не уменьшало его бросающейся в глаза детской наивности, как это часто бывает у людей сосредоточенных, витающих в высших духовных сферах»⁶⁵. Таков портрет молодого Больцмана.

Что, собственно, обозначала резко подчеркнутая любовь Больцмана к Шиллеру и его творчеству? Шиллер — мятущийся романтик (с налетом чисто немецкой сентиментальности) конца XVIII в. Он мечтал о свободе, и прежде всего о свободе развития человека без сословных и иных предрассудков, пантеист, у которого шеллингианская метафизика объединялась с критическими подходами Канта и отдаленными отголосками спинозизма. Если к этому добавить неясную, но благожелательную по отношению к людям идею добра как внутри них, так и в отношениях между ними, а также страстный порыв к познанию мира и убежденность в безграничных возможностях человеческого разума и конечном торжестве правды и справедливости, то мы получим почти все то в Шиллере, что было созвучно романтической душе Больцмана. Вспомним еще, что его любимым композитором был Бетховен. Все это в

⁶⁴ Больцман сам отмечал влияние, оказанное на него Шиллером «Без Шиллера мог, конечно, быть человек с моим носом и бородой, но это не был бы я». (*Boltzmann L. Populäre Schriften. Vorwort, S. 5*). Заметим, что Шиллер пользовался огромной популярностью среди радикальной (в основном разночинной) молодежи России 60-х годов XIX в., а также что любовь и внутреннее приятие Шиллера пронес через всю жизнь Ф. М. Достоевский.

⁶⁵ *Kienzl W. Meine Lebenswanderung. Wien, 1953, S. 243.*

какой-то степени позволяет лучше понять безусловно не простую и по-своему прекрасную личность Больцмана⁶⁶.

На открытых вступительных лекциях Больцмана в Венском университете, проходивших с огромным успехом, присутствовало до 600 человек (26 и 27 октября 1903 г.), для тех времен огромное количество. Его лекции по теоретической физике также посещались многочисленными слушателями других факультетов. Студенты явно делились на последователей атомизма Больцмана, антиатомистов, феноменологистов-махистов и «центристов», которые путались в противостоящих воззрениях двух уважаемых и широкоизвестных профессоров⁶⁷. Во время его первой лекции по философии зал был украшен ветками белой пихты, и лекция завершилась горячими овациями слушателей. Все газеты Вены писали об этом событии. Его почта была переполнена письмами единомыслящих.

Больцман был прекрасным педагогом, среди его учеников в Вене были П. Эренфест, Фриц Хазенорль, Лизе Мейтнер, японский физик Нагаока, в Граце — Сванте Аррениус и Вальтер Нернст; слушал лекции Больцмана и М. Смолуховский.

Больцман увлекался и техникой. Когда, например, В. Нернст прислал ему свою электрическую лампу, он не только написал по этому поводу стихи, но и пригласил членов Физического общества Вены к себе домой на ее демонстрацию⁶⁸. Было разослано 55 приглашений, пришло всего 7 человек.

Больцман был весьма эмоциональной натурой. В шестьдесят лет, во время плавания в США, он пишет: «Когда-то я смеялся, читая, как некий художник дни и ночи напролет искал один-единственный нужный ему цвет; теперь я над этим больше не смеюсь. Я плакал, глядя на цвет моря; как может один только цвет заставлять нас плакать? Или блеск Луны и свечение моря среди черной, как смоль, темноты ночи...»⁶⁹.

Больцман сохранил страстность своего научного темперамента до последних лет жизни. На шестьдесят первом году он 21 января 1905 г. выступил в Венском философском обществе с докладом «Об одном тезисе Шопенгауэра», который сначала хотел назвать несколько необычным образом: «Доказательство того, что Шопенгауэр был бездарным, легкомысленным, невежественным, мавшим бессмыслицу, дегенери-

⁶⁶ Бытуют в литературе разговоры о неуживчивости Больцмана, из-за чего он, якобы, часто менял места работы. Однако это неверно. Достаточно вспомнить, что, несмотря на ожесточенные дискуссии Больцмана с Оствальдом и Махом, их личные отношения оставались хорошими, а также вспомнить любовь Больцмана к обществу, молодым студентам и ученым, семье, чтобы отвергнуть это утверждение.

⁶⁷ См. материал, собранный в книге: *John T. Blackmore. Ernst Mach. Los Angeles: Univ. Calif. Press, 1972.*

⁶⁸ Техническая интуиция Больцмана хорошо видна из его доклада в Обществе немецких естествоиспытателей и врачей в Вене в 1894 г. «Über Luftschiffahrt» [*Populäre Schriften, Leipzig: J. A. Barth, 1905, S. 81—91*], в котором он правильно предсказал будущее преобладание аппаратов тяжелее воздуха — аэропланов.

⁶⁹ *Boltzmann L. Reise eines deutschen Professors ins Eldorado.— In: Populäre Schriften, 1905, S. 409.*

ровавшим лжемудрецом и философствующим болтуном, понимание которого состояло только из пустого словесного вздора»⁷⁰.

Больцман отличался «неисчерпаемой любезностью» и «был счастлив, если мог кому-нибудь оказать какую-либо услугу»⁷¹. Ученик и непосредственный преемник Больцмана Ф. Хазенорль писал: «Способность понять внутренний мир учащегося, заинтересованность в его развитии, благорасположение и симпатия, одним словом, человеколюбивое сердце — вот что характеризует хорошего учителя... Этими качествами обладал Больцман...»⁷².

Лизе Мейтнер, слушавшая лекции Больцмана в 1902—1906 гг., вспоминает: «Он пользовался тремя досками. В центре стояла очень большая доска, на которой он писал свои основные расчеты, а по бокам — еще две, куда заносил вспомогательные расчеты. Причем все писалось четко и ясно; глядя на эти доски, можно было восстановить всю лекцию. Он до такой степени воодушевлялся тем, чему учил нас, что после каждой лекции мы уходили с чувством, как будто нам открылся совсем новый и чудесный мир... Он был человек, который вызывал восхищение и привязанность»⁷³.

Аналогичная характеристика больцмановской манеры преподавания содержится в заметке К. Пржибрама⁷⁴.

Больцман часто приглашал на свои философские лекции академических оппонентов (например, австрийского философа Фридриха Йодля) и спорил с ними перед студентами⁷⁵.

П. Эренфест так характеризует лекции Больцмана: «Глубокая взаимосвязь движений и реакций, вызываемых силами, разыгрывалась в фантазии Больцмана до непосредственной осязаемости и доставляла ему, очевидно, колоссальное эстетическое наслаждение. В лекциях и на семинарах он никогда не удовлетворялся одними только резюмирующими или аналитическими характеристиками механической модели. Ее строение и движение прослеживалось им до мельчайших подробностей»⁷⁶.

Поиски коллег, с которыми он мог бы обсуждать свои новые идеи⁷⁷, — одна из причин, по которым он в последние годы так часто

⁷⁰ Boltzmann L. Populare Schriften, S. 385

⁷¹ Hasenöhr F. Bericht über die Errichtung eines Denkmals für L. Boltzmann Wien, 1913

⁷² Ibidem

⁷³ Meitner Lise Looking Back — Bull. Atom Scientist, 1964, september, p. 3.

⁷⁴ Przibram K. Erinnerungen an Boltzmann's Vorlesungen. — In: The Boltzmann equation Theory and applications Wien, N. Y. Springer, 1973, S. 641—642

⁷⁵ Feyerabend P. K. L. Boltzmann — The encyclopedia of philosophy, vol. 1; N. Y.: Macmillan, 1967, p. 331

⁷⁶ Эренфест П. Людвиг Больцман — В кн.: Эренфест П. Относительность, кванты, статистика М. Наука, 1972, с. 193

⁷⁷ Композитор В. Кинцль рассказывал: «Я вспоминаю одну совместную прогулку, во время которой великий исследователь, который обычно никогда не говорил о себе, сделал мне потрясающее признание, сказав, что его последние работы, как ему кажется, почти никем не поняты. О некоторых проблемах, по его словам, он мог гово-



После возвращения из поездки в Калифорнию (шарж К. Пржибрама)

менял университеты в разных городах Австрии и Германии. Он очень переживал то, что его идеи, сочувственно поддержанные в Англии и США, не встретили должного отклика в германоязычных странах. Его стремление к научным контактам видно из переписки с Дж. Максвеллом, лордом Кельвином, лордом Релеем и Брианом в Англии, Лоренцем и Каммерлинг-Оннесом в Нидерландах, Сванте Аррениусом и Бьеркнесом в Швеции, Э. Махом, В. Оствальдом.

В 1894 г. он стал почетным доктором Оксфордского университета, где его идеи пользовались уважением и вызывали большой научный интерес.

Среди многих его путешествий три самых далеких были в США. В 1899 г. он прочел там четыре лекции об основных принципах и уравнениях механики в университете Ворчестера (Массачусетс), затем он посетил конгресс в Сент-Луисе и в 1905 г. прочитал 30 лекций в летней школе в Калифорнийском университете в Беркли.

Чувство растущего научного одиночества, которое испытывал Больцман, было обусловлено главным образом следующими причинами.

1. В своих принципиальных физических концепциях (особенно в статистической механике) Больцман (так же как и Гиббс) далеко обошел свое время, а это и означало, что ученых, понимавших его, было мало. Характерно, что его философские противники Мах, Оствальд, Гельм практически не затрагивали вопросов обоснования статистической механики, столь важных и для миропонимания, и для гносеологических проблем.

2. Конец XIX — начало XX в. ознаменовались «революцией в физике»; этот сложный и многогранный процесс оказался связанным с преодолением и ограничением многих основных положений классической физики. Здесь были, в частности, и научные корни махизма (его соци-

рить вообще только с одним-единственным человеком — с Гельмгольцем, но последний жил далеко» (см. Broda E. Op. cit., S. 54).

альные корни см. в книге В. И. Ленина «Материализм и эмпириокритицизм»), наиболее резкий пример — ложное истолкование махистами фразы Г. Герца: «Теория Максвелла есть уравнения Максвелла». Попытки построить электромагнитную полевую единую физическую картину мира создавали видимость того, что классическая механистическая, атомистическая теория является пройденным этапом. Этот взгляд проникал в среду интересующихся философскими проблемами физиков, помогая восприятию феноменологии Маха, критика которым слабостей классической физики была во многом справедливой.

3. Психологический фактор — Мах и Оствальд были его друзьями, и, несмотря на возрастающую контroversу между ними, они продолжали оставаться в хороших личных отношениях, поэтому их мнение сильно заслоняло для Больцмана не только идейную близость многих других ученых (особенно английских, американских, французских, русских), но и реальное подтверждение атомистики в различных экспериментах, прежде всего с заряженными атомами — ионами и «субатомными» частицами — электронами.

4. Известный успех махизма и «энергетики» у современников был связан с тем, что, например, Оствальд всегда старался вести дискуссию на общем философском уровне, поэтому грубые ошибки, допускавшиеся им при переходе к собственно теоретической физике, многим молодым ученым (особенно ученикам его и Э. Маха) казались частностями, которые не разрушают правильности общих идей энергетики. Это, естественно, уменьшало приток молодых ученых к Больцману, что для него было крайне тяжелым фактом.

5. Легкая душевная ранимость Больцмана приводила его к гипертрофированному восприятию зачастую кажущихся успехов его идейных противников и не менее кажущихся неудач его научных концепций и отсутствия решающих экспериментальных подтверждений его теории.

Для Больцмана его наука и философия представляли единое целое, охватываемое универсализируемым им понятием «механика». Во всех аспектах этого единства, от атомизма до эволюционизма, философского материализма и республиканизма он был цельным, ему была чужда всякая раздвоенность.

Больцман подчеркивал важную роль и значение гипотез в физическом знании — без них физика немыслима, феноменология непреодолима, а один эксперимент при всем его решающем значении в науке недостаточен для прогнозирования новых результатов и направлений в развитии физики.

Он глубоко понимал основные особенности и тенденции развития своей эпохи. Он понимал, что для характеристики эпохи важнее всего ее духовная окраска. Для второй половины XIX в. этой окраской были, по его мнению, идеи материализма и эволюция. Больцман пишет: «Если Вы спросите меня относительно моего убеждения, назовут ли нынешний век железным веком или веком пара и электричества, я отвечу

не задумываясь, что наш век будет называться веком механического миропонимания природы, веком Дарвина»⁷⁸.

Интересно и по-своему глубоко оригинально представление Больцмана о том, к чему извечно стремится человек,— о счастье. Вот его поразительные в своей неожиданности слова:

«Если бы меня, как некогда Солон, спросили — кто самый счастливый смертный, то я без колебаний назвал бы Колумба. И не потому, что другие открытия не идут в сравнение со сделанным им (вспомните хотя бы Гуттенберга). Нет, потому что счастье должно обуславливаться чувственным воздействием, а именно это и имело место у Колумба в наивысшей степени»⁷⁹.

Хотя Больцман прежде всего великий теоретик *an sich und für sich* в области молекулярно-кинетической теории газа и статистической механики, но нельзя забывать и другие, в том числе экспериментальные, его работы. Экспериментальные и теоретические работы Больцмана по электричеству можно разделить на четыре группы: 1) анализ общих вопросов теории Максвелла, 2) определение диэлектрической постоянной, 3) эффект Холла, 4) термоэлектричество и некоторые прикладные вопросы⁸⁰.

Что касается работ Больцмана по механике, то в них рассматриваются: 1) общие принципы механики, 2) частные задачи теории упругости, гидродинамики и т. п.

Больцману принадлежат в области механики⁸¹ и теории электромагнитного поля⁸² прекрасные книги, не потерявшие (особенно первая) своего значения и в наше время.

Больцман был первоклассным экспериментатором. Э. Мах, который сам был выдающимся экспериментатором, называет Больцмана «экспериментатором, вряд ли имеющим себе равного»⁸³. Больцман даже сконструировал для своей жены электрическую швейную машину, которых тогда еще в продаже не было.

Первая важная экспериментальная работа Больцмана была посвящена максвелловскому соотношению между показателем преломления и диэлектрической постоянной вещества. Сначала Больцман определил диэлектрические постоянные твердых серы и парафина (методом конденсатора), затем некоторых газов — воздуха, кислорода, водорода, уг-

⁷⁸ *Boltzmann L. Populäre Schriften*, S. 28. Больцман преклонялся перед Дарвином и хотел распространить дарвинизм с биологической на культурную эволюцию. Он считал, что эволюция теорий и идей происходит последовательными скачками, как и биологическая эволюция. Больцман включал этику в круг тех идей, которые развиваются таким путем, и считал свои политические взгляды — радикального демократа и республиканца — выводом из своих этических идей.

⁷⁹ *Boltzmann L. Populäre Schriften*, S. 409.

⁸⁰ См. библиографию работ Больцмана в наст. кн.

⁸¹ *Boltzmann L. Vorlesungen über die Principe der Mechanik*. Teil 1 — 1897, Teil 2 — 1904, Teil 3/Herausg. Dr. Buchholz. Leipzig: J. A. Barth, 1920.

⁸² *Boltzmann L. Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes*. Teil 1 — 1891; Teil 2 — 1893. Leipzig: J. A. Barth.

⁸³ *Mach E.* — Neue freie Press, 8.IX 1906.

леислого газа и др. Он исследовал также, проявив при этом большое экспериментальное искусство, зависимость диэлектрической постоянной от направления в случае анизотропной среды. Он первым сделал этот вывод из теории Максвелла и сам же проверил его экспериментально на шаре, вырезанном из кристалла ромбической серы.

Развивая идею Больцмана, Теплер построил прибор, позволяющий оптическим методом анализировать акустические колебания. Свою теорию упругого последействия (как явления «памяти») Больцман пытался подтвердить опытами с крутильными колебаниями металлических стержней.

В 1874 г. Больцман опубликовал работу «Zur Theorie der elastischen Nachwirkung» («К теории упругого последействия»)⁸⁴, в которой создал математический аппарат для описания открытого экспериментально явления «упругого последействия» (в настоящее время называется вязкоупругостью или теорией линейной наследственности). Этот математический аппарат был усовершенствован В. Вольтерра, который развил его до теории интегральных и интегродифференциальных уравнений⁸⁵, ставшей важным разделом математической физики.

Эта работа сделала Больцмана основоположником современной теории вязкоупругости, или наследственной механики, механические приложения которой исключительно обширны (механика и механические свойства полимеров, металлов, бетона, горных пород и т. п.)⁸⁶.

Выдающееся значение имеет обоснование Больцманом закона излучения, основы которого были заложены экспериментальными работами Дюлонга и Пти, проанализированными Стефаном⁸⁷. В работе «Вывод закона Стефана о зависимости теплового излучения от температуры из электромагнитной теории света»⁸⁸ Больцман вывел закон Стефана, до того бывший грубым (и встречавшим много противоречивых экспериментальных данных) эмпирическим соотношением из закона излучения Кирхгофа, основных законов термодинамики и закона о давлении излучения Максвелла, показав попутно, что он применим только к абсолютно черным телам. Лоренц назвал эту работу «жемчужиной теоре-

⁸⁴ Boltzmann L.— Sitzungsber. Math-Naturwiss. Klasse Akad. Wiss., 1874, Bd. 70, N 2, S. 275.

⁸⁵ Volterra V. Sulle equazioni integrodifferenziali della theoria dell'elasticita — Atti Reale Acad. Lincei, 1909, vol. 18, N 2, p. 295; Leçons sur la fonctions de lignes P. Gauthier-Villar, 1913; Theory of functionals and of integrals and integrodifferential equations L. Blackie, 1931.

⁸⁶ В книге Ю. Н. Работнова «Элементы наследственной механики твердых тел» (М. Наука, 1977), на которую обратил наше внимание А. И. Оснач, в предисловии сказано «Теория упругого последействия в твердых телах, предложенная Больцманом, получила значительное развитие в работах Вольтерра, который очень точно назвал ее наследственной теорией упругости... В течение долгого времени эта теория оставалась в роли полузабытого курьеза, которым мало кто интересовался.. За последнюю четверть столетия положение радикально изменилось » Вязкоупругости и наследственной механике посвящена огромная литература.

⁸⁷ Stefan J.— Wien. Ber., 1879, Bd. 79, S. 391—428.

⁸⁸ Boltzmann L — Ann. Phys., 1884, Bd. 22, S. 291—294. См. библиографию.

тической физики»⁸⁹. В 1897 г. закон Стефана — Больцмана был окончательно подтвержден экспериментальными исследованиями Луммера и Прингсхейма⁹⁰.

Еще при жизни Больцмана за ним утвердилась слава великого ученого. Он был членом 39 академий и ученых обществ, в том числе членом-корреспондентом Российской академии⁹¹.

Вот что говорил замечательный ученый А. Г. Лоренц в своей речи, посвященной Больцману, в 1907 г.: «...Навряд ли мне удастся, как я бы того хотел, наглядно изобразить вам этого всесторонне одаренного, яркого и остроумного человека. Мне лишь несколько раз выпало счастье вступить с ним в личный контакт, и хотя незабываемо оказанное мне расположение, а также восхищение, которое я испытал во время беседы с ним, но все же я знакомился с Больцманом главным образом по его сочинениям. Правда, во многих из них он говорит с нами так, как, пожалуй, не говорил ни один физик, и весь свой образ мышления и восприятия он открывает нам в словах, делающих его еще более близким нашему сердцу»⁹².

Конечно, за тридцать лет, в течение которых до середины 90-х годов XIX в. Больцман занимался столь успешными исследованиями, в физике многое изменялось не только в основной проблематике и уровне теоретических работ. Кончается XIX век, и «иных уж нет, а те далече».

В 1894 г. происходило нечто вроде смены караула в физике. Умерли Г. Герц и Г. Гельмгольц, Лошмидт бы в отставке и умер в следующем году, Стефан умер год тому назад, старый Дюбуа-Реймон умер год спустя. Эти события были тяжелы для Больцмана: Стефан и Лошмидт были его близкими друзьями, и вместе с Гельмгольцем и Дюбуа-Реймоном они поддерживали больцмановский атомизм в физике. Больцман становился все более одиноким, так как из жизни уходили его друзья, и уменьшалась поддержка его взглядов ведущими крупными учеными Германии и Австрии. Соответственно усилился натиск антиатомистов — Маха, Оствальда, Гельма. Однако одновременно с этими тяжелыми как для физики, так и лично для Больцмана утратами 1894-й год отмечен для него и значительными благоприятными событиями.

В этом году Больцман посетил Англию. Он был приятно поражен благоприятной реакцией на его атомистические взгляды. Г. Бриан вспоминал: «В 1894 г. в заседании Британской ассоциации в Оксфорде был знаменательный день, посвященный кинетической теории; на нем было одновременно сделано сообщение Релея и Рамзая об открытии аргона. Участие, которое принял Больцман в этих дискуссиях, запомнилось надолго»⁹³.

⁸⁹ Лоренц А. Г. Людвиг Больцман.— В кн.: *Больцман Л. Статьи и речи*. М.: Наука, 1970, с. 228.

⁹⁰ Lummer O., Pringsheim E.— Ann. Phys., 1897, Bd. 63, S. 395—410.

⁹¹ См. Приложение к данной статье.

⁹² Lorentz A. H. L. Boltzmann.— Verh. Dtsch. Phys. Ges., 1907, Bd. 9, S. 206.

⁹³ Bryan G. H. Ludwig Boltzmann.— Nature, 1906, vol. 74, p. 570.

Успех в Англии побудил Больцмана провести подобное же обсуждение в Германии с его оппонентом, адептом «энергетики» В. Оствальдом. Он написал ему письмо с предложением провести такую дискуссию в Любеке на специальной научной конференции. Она состоялась 16—20 сентября 1895 г. Знаменитая дискуссия произошла 17 сентября между 9 и 12 часами утра. А. Зоммерфельд вспоминал⁹⁴: «Г. Гельм говорил об энергетике, за ним стоял В. Оствальд, а за обоими Э. Мах, который отсутствовал. Оппонентом был Больцман, секундантом его Ф. Клейн. Борьба между Больцманом и Оствальдом напоминала внутренне и внешне борьбу быка и ловкого фехтовальщика. Однако на этот раз бык побеждал тореро, несмотря на все его искусство фехтования. Аргументация Больцмана одерживала победу. Мы, более молодые математики, были все на стороне Больцмана. Нам было сразу очевидно, что из одного уравнения энергии невозможно получить уравнения движения даже одной материальной точки, не говоря уже об уравнениях движения системы произвольного числа степеней свободы»⁹⁵.

Для настоящих физиков, причем ведущих, даже в Германии и Австрии (в Англии и Франции такая дискуссия показалась бы смешной) победа Больцмана над энергетиками была чем-то само собой разумеющимся⁹⁶. Так, для Планка (как и для подавляющего большинства фи-

⁹⁴ Sommerfeld A. L. Boltzmann. Zur Gedächtnis — Wiener Chemiker Zeitung, 1944, N 47, S. 25

⁹⁵ Зоммерфельд А. Л. Больцман — В кн.: *Больцман. I. Статьи и речи*. М.: Наука, 1970, с. 147

⁹⁶ Архивные документы позволяют увидеть реакцию некоторых крупных ученых на выступление Оствальда против атомизма Сванте Аррениус в письме к Тамману от 1 октября 1895 г. писал: «12 сентября я и Бредиг поехали в Любек, где Абегг и Нернст поселились вместе со мной и Бредигом. Я очень доволен впечатлениями о поездке. Там я встретил Оствальда, Больцмана, Видемана, Бекмана и других, с которыми мы о многом пересговорили. Об официальных разговорах ты, конечно, знаешь из газет; но неофициальные, пожалуй, важнее. Я хочу упомянуть о том, что при дебатах об энергетике Оствальд и Гельм, во всяком случае, были значительно слабее своих противников. Больцман блестяще защищал дело кинетиков, Нернст, Видеман и др. от времени до времени вносили кое-что от себя. Оствальд был в конце дискуссии обессилен, а Гельм говорил о том, что его заманили в засаду, и потом уже больше не высказывался...».

В 1892 г. Аррениус писал В. Оствальду: «Энергетика никуда не годится для экспериментальных работ, она имеет очень мало отношения к физической химии».

30 декабря 1895 г. Нернст писал Аррениусу: «Как тебе нравится, что Оствальд ничкает нас, бедных читателей Zeitschrift'a, своей любекской стряпней?» (Все эти цитаты взяты из Архива С. Аррениуса в Стокгольме. Цит. по: *Родный Н. И., Соловьев Ю. И.* Вильгельм Оствальд. М.: Наука, 1969, с. 213—215.)

В 1896 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» появился реферат упомянутого доклада Оствальда со следующим примечанием редакции: «Редакция позволяет обратить внимание читателей на статью Больцмана (Wied. Ann., 1896, Bd. 157, S. 35), в которой содержится обстоятельная критика энергетического учения Оствальда. Вряд ли такое учение может принести пользу для развития науки» (Журн. Рус. физ.-хим. об-ва, 1896, т. 27, вып. 9, с. 70—71. Цит. по: *Родный Н. И., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 216). В 1903 г. русский физикохимик П. Д. Хрущев писал из-за границы Н. А. Умову: «...Я прослушал блестящую лекцию Больцмана из курса натурфилософии, который он читал при битком набитой аудитории. На лекции было не менее 350 человек, несмотря на то что это была уже вторая лекция...» (Архив АН

зиков) «...то, что в борьбе против Оствальда и энергетиков в конце концов победил Больцман, ...было... само собой разумеющимся фактом. При этом я смог установить один, по моему мнению, замечательный факт. Обычно новые научные истины побеждают не так, что их противников убеждают и они признают свою неправоту, а большей частью так, что противники эти постепенно вымирают, а подрастающее поколение усваивает истину сразу»⁹⁷.

Дискуссия имела далеко идущие последствия. В течение шести недель Больцман представил статью с детальной критикой энергетики Гельма и Оствальда, в которой указал на их ошибки и неправильные выводы в динамике и теории теплоты, на их математические ошибки, несовместимые положения, амбициозные утверждения о неприменимости функции энтропии к проблеме излучения энергии. Он также критиковал их упрощенные *ad hoc* утверждения о том, что энергетика является панацеей для всех современных проблем науки.

Гельм и Оствальд быстро ответили статье в защиту энергетики, а Мах поспешил с публикацией (1896) своей книги по термодинамике, где, проводя свои феноменологические взгляды, все же высказывался более осторожно⁹⁸. Многие молодые последователи «моды» поддерживали энергетический и (или) феноменологический подход к термодинамике, однако более вдумчивые физики, как, например, Р. Милликен, были другого мнения: «Глубокая и разрушительная атака на „энергетическую“ школу Оствальда, произведенная выдающимися немецкими физиками Планком и Больцманом, опубликованная в „Annalen der Physik“ весной 1896 г. ...показала явные ошибки в аргументации Оствальда, сделанные им в его „Allgemeine Chemie“; на это Оствальд ответил в следующем выпуске „Annalen“ вполне обезоруживающе, «что его друзья Планк и Больцман указали на его некоторые ошибки, однако он сам знает и о других, которые они не открыли»⁹⁹.

Окрыленный победой в этой дискуссии с Оствальдом, Больцман выступил с двумя статьями против философского феноменализма Маха и отрицания им атомной теории и существования атомов (См. «О неизбежности атомистики в естественных науках» (1897) и «Еще раз об атомистике» (1897)¹⁰⁰.

Появление в 1896 и 1898 гг. книги Больцмана «Лекции по теории газов»¹⁰¹, в которой как бы подводился итог его тридцатилетних исследований по молекулярно-кинетической теории газов, весьма способство-

СССР Л., ф. 320, оп. 2, № 155, с. 7. Цит по.: Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Указ. соч., с. 221).

⁹⁷ Планк М. Научная автобиография.— Избранные труды. М.: Наука, 1975, с. 656—657.

⁹⁸ Blackmore J. T. Ernst Mach. N. Y., 1962, Ch. 14, p. 205.

⁹⁹ Millikan R. The Autobiography. N. Y., 1950, p. 21.

¹⁰⁰ Boltzmann L. Populäre Schriften, S. 141—161; См. также: Больцман Л. Статьи и речи, с. 116—131.

¹⁰¹ Boltzmann L. Vorlesungen über Gastheorie. Theil 1. Leipzig, 1897, Theil 2. Leipzig, 1898; рус. пер.: Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: ГТТИ, 1956.

вало более широкому распространению его фундаментальных идей и научных результатов. Книга Больцмана в основной своей части, в которой излагается кинетическая теория, отличается глубиной, ясностью и доступной в то время степенью законченности и прозрачности изложения. Она переведена на английский, французский и русский языки.

В первой части изложена молекулярно-кинетическая теория газа и теория явлений переноса, во второй — теория реальных газов, уравнение Ван-дер-Ваальса, диссоциация.

Больцман не предполагал рассмотреть во второй части «Лекций по теории газов» наиболее трудные и тонкие вопросы своей теории, но события заставили его изменить позицию. В августе 1898 г. в предисловии ко второй части он говорит о том, что с 1896 г. нападки на теорию газов начали возрастать. Не очень ясно, что Больцман имел в виду. Энергетики продолжали писать «философские» статьи и ошибочные научные статьи после их поражения в Любеке, в 1896—1898 гг. имела место дискуссия с Цермело и Пуанкаре, в 1897 г. была опубликована книга М. Планка по термодинамике ¹⁰², в предисловии к которой он говорит о кажущихся непреодолимыми препятствиях на пути дальнейшего прогресса кинетической теории.

Больцман воспринял эти нападки весьма эмоционально. Поэтому он решил добавить к обсуждению теории Ван-дер-Ваальса, многоатомных газов и диссоциации приложение, в котором рассматриваются «наиболее трудные и наиболее подверженные непониманию» ¹⁰³ вопросы, связанные с дискуссией с Цермело и другими авторами.

В последней работе Больцмана (совместно с Наблом) ¹⁰⁴ основные вопросы статистической механики затронуты весьма кратко и изложение проблем не добавляет ничего нового к уже ранее высказанному им.

В своем очерке «Поездка одного немецкого профессора в Эльдorado» ¹⁰⁵ Больцман пишет, что он обещал Ф. Клейну, редактировавшему 4-й том «Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften», посвященный механике, написать очерк основ статистической механики. Это обещание Ф. Клейн вынудил у Больцмана, пригрозив ему тем, что в случае его отказа обратится с просьбой написать эту статью к Цермело. Статья не была написана из-за смерти Больцмана.

Ф. Клейн предложил написать очерк на эту тему П. и Т. Эренфестам. Вероятно, Больцману понравилась бы статья, очень близкая ему по духу и оптимистическому характеру и в то же время оригинальная и логически ясная.

1904-й год был удачным для Больцмана. Его шестидесятилетие было отмечено очень широко. П. Эренфест, прибывший из Геттингена в Вену, приветствовал его коротким адресом. Вскоре сын и дочь Больцмана по-

¹⁰² Planck M. Vorlesungen über Thermodynamik Leipzig, 1897.

¹⁰³ Boltzmann L. Vorlesungen über Gastheorie Teil 2, Vorwort, S. VI.

¹⁰⁴ Boltzmann L., Nabl J. Kinetische Theorie der Materie — Enc. math. Wiss., 1907, Bd. 5, Teil 1. Leipzig, S. 512.

¹⁰⁵ Этот очерк, написанный примерно за полтора года до трагической кончины Больцмана, полон легкого и тонкого юмора.

лучили докторскую степень в один и тот же день в Вене. В этом же году на научном конгрессе на Всемирной выставке в Сент-Луисе он опять успешно защищал атомизм вместе с Вант Гоффом против Оствальда.

Юбилейный сборник в честь шестидесятилетия со дня рождения Больцмана (под редакцией Стефана Мейера) вышел в свет в 1904 г., в нем были представлены все основные направления физики начала XX в.

В сборнике ¹⁰⁶ объемом 930 с. было опубликовано 117 статей 125 ученых. Из этих статей 21 посвящена вопросам, близким научным интересам Больцмана: молекулярно-кинетической теории газов и учению о теплоте. В сборнике представлены ученые следующих стран: Австрия — 31, Германия — 46, Англия — 9, Франция — 7, Россия — 5, США — 5, Италия — 5, Голландия — 5, Швеция — 4, Бельгия — 2, Норвегия — 1, Япония — 1. В числе ученых, представивших свои статьи для сборника в честь шестидесятилетия Больцмана: П. Дюгем, О. Хвольсон, Х. Кайзер, Н. Шиллер, М. Абрагам, М. Планк, В. Вин, Х. Вант Гофф, Г. Фреге, Я. Д. Ван-дер-Ваальс, К. Нейман, С. Бэрбери, Г. Бриан, А. Шустер, Дж. Лармор, Ф. Экснер, К. Экснер, М. Смолуховский, П. Хазенорль, Г. Лоренц, А. Зоммерфельд, С. Аррениус, В. Нернст, Г. Нагаока, Э. Мах, Г. Ми, В. Сюзерланд, И. Штарк, Д. Гольдгаммер, Ф. Бьеркнесс и другие. В предисловии к сборнику сказано, что в мае 1903 г. представители физики в австрийских университетах и высших школах обратились с письмом к австрийским и иностранным ученым с призывом представить статьи для этого сборника. В числе этих представителей австрийской физики имена: А. Эттингхаузен, Ф. Экснер, К. Экснер, Ф. Хазенорль, Е. Лехер, Э. Мах, Ст. Майер, М. Смолуховский и другие, а всего 37 человек. Как сказано в Предисловии, статей оказалось так много, что редакция и издательство, чтобы не издавать том необычных размеров, вынуждены были ограничить объем отдельных статей. Хотя в силу этого, как сказано в Предисловии, многие прекрасные исследования, к сожалению, не нашли места в сборнике, однако сам факт такого отклика заслуживает быть отмеченным с глубоким удовлетворением.

Вряд ли нужно еще какос-либо подтверждение широкой известности работ Больцмана в начале XX в. и глубокого уважения к ним и к нему самому в широких кругах ученых-физиков различных стран и континентов ¹⁰⁷.

¹⁰⁶ Festschrift Ludwig Boltzmann gewidmet zum sechzigsten Geburtstage 20.II 1904, mit einem porträt. 101 Abbildungen im text und 2 Taffelen. Leipzig: J. A. Barth, 1904.

¹⁰⁷ Для того чтобы получить представление о масштабе творческих исканий Больцмана в области теоретической и экспериментальной физики, теории познания, общих методологических вопросов физических наук, приводим справку о количестве его работ (конечно, она дает только грубую картину, так как и статьи объемом в 100 с., и в 2—3 с., работы проходящие и основополагающие имеют в ней одинаковый вес).

В 1904 г. также исполнилось сто лет со дня смерти И. Канта. Больцман в связи с этим еще раз разбил Оствальда — на этот раз в связи с вопросом о «психической энергии». Осенью 1904 г. Оствальд выступил в Венском философском обществе с лекцией, названной им «Энергетическая теория счастья». Он доказывал, что счастливая жизнь зависит от превышения хорошо использованной над плохо использованной психической энергией и что количество счастья выражается формулой

$$E^2 - W^2 = (E + W)(E - W),$$

где E — энергия, затраченная целесообразно, успешно (т. е. экономично), а W — энергия, затраченная неохотно, без желания (т. е. неэкономично), причем он, естественно, не мог показать, как заметил Больцман, что формула вида $E^n - W^n$ или другие хуже согласуются с опытом.

Статья, в которой Больцман изложил свои возражения, появилась на свет до того, как Оствальд опубликовал свою речь. Больцман осмеливал в ней то, как Оствальд применял математику «То, что рядом с разностью $E - W$ стоит сумма $E + W$, которая также вносит свой вклад в счастье, есть убеждение любящего действие западного европейца. Буддист, идеал которого умерщвление воли, написал бы может быть $(E - W)/(E + W)$ »¹⁰⁸.

Конец жизни Л. Больцмана уже близок. Больцман в Лейпциге, как отмечает Оствальд, иногда как бы испытывал странное чувство боязни лекций. Вот что писал В. Оствальд: «Человек, который превосходил нас всех в проникательности и ясности в науке, страдал ужасно под действием непобедимой тревоги, что память и мысль неожиданно оставят его посредине лекции» (*Ostwald W. Grosse Männer. Leipzig: Akad. Verl., 1910, Aufl. 3—4, S. 405*). Одной из причин депрессии было, несомненно, то, что в результате напряженной работы он подорвал здоровье и нервную систему, заболел тяжелой формой астмы и страдал от сильных головных болей, которые возникли вследствие чрезмерной работы. Он боялся ослабления своей духовной, творческой силы. Нервная

Термодинамика	18	О теории Максвелла	5
Общие механические аналогии 2-го закона	4	Эффект Холла, термоэлектричество и близкие вопросы	6
Кинетическая теория газов	34	Различные разделы учения об электричестве	1
Удельная теплоемкость	4	Механика	1
Трение (вязкость)	5	Акустика и оптика	4
Диффузия	2	Об энергетике	4
Уравнение состояния и диссоциация	7	Различные главы физики	8
Различные статьи, относящиеся к вопросам кинетической теории газов	13	Математика	4
Тепловое излучение	5	Теория познания	11
Определение диэлектрической постоянной	7	Памятные речи	4
		Популярные доклады	6

¹⁰⁸ Boltzmann L. Entgegnung auf einen von prof Ostwald über das Glück gehaltenen Vortrag — In Populare Schriften, S. 371.

система не могла выдержать такой сверхчеловеческой нагрузки. Кроме того, Больцмана мучили астматические явления, и, по-видимому, грудная жаба была причиной тяжелых болей. Он имел в Вене еженедельно пять часов лекций по теоретической физике, семинар по теоретической физике и каждый третий семестр курс, по крайней мере один час в неделю. Начиная с 1903 г. он читал еще два часа в неделю курс философии (вместо Э. Маха).

В 1903 г. его жена писала дочери: «С отцом хуже с каждым днем. Я потеряла веру в будущее. Я надеюсь на лучшую жизнь в Вене». Здоровье Больцмана страдало от постоянных дискуссий с научными оппонентами. Его зрение ухудшалось в такой степени, что он боялся читать. Он должен был нанять женщину, которая читала ему научные статьи, а его жена писала его статьи. Можно представить, что большая педагогическая нагрузка вместе с научной работой превосходила то, что могло выдержать его слабое здоровье. «Как изнурительна была его болезнь, я мог только догадываться, видя страдания моей матери, которая страдала подобной болезнью. Когда даже отдых в Дуино вблизи Триеста не принес ему облегчения от мучительной болезни, он покончил с собой в припадке депрессии 5 сентября 1906 года»^{109–110}.

«Когда я посетил его во время пасхальных праздничных дней 1906 г. в последний раз, он выразил свои физические и психические страдания так: „Я никогда не мог поверить, что такой конец возможен“»¹¹¹.

«...Вместе с другими студентами я экзаменовался у него на вилле,— пишет Л. Фламм.— Уходя после экзамена, мы слышали из передней его душераздирающие стоны».

Приведем доступные нам сведения о событиях 5 сентября 1906 г. «Он вывез свою семью в Дуино, маленький, прекрасный курорт на берегу Адриатического моря, намереваясь поплавать, хотя он был возбужден и в нервном состоянии. Впрочем, казалось, что его состояние улучшилось. В день своей смерти Больцман был особенно возбужден»¹¹².

Идеи Больцмана, полученные им научные результаты не только не переходят во владение одной истории науки, а стали достоянием как физики, так и многих сопредельных с нею наук, зарождающихся и бурно развивающихся в течение XX в. Они сопровождают нас, входят в наше миропонимание, начиная со школьной скамьи, продолжая университетской аудиторией и достигают глубин и высот науки и техники не только XX в., но и, можно с уверенностью сказать, близкого и отдаленного будущего¹¹³.

^{109–110} *Flamm D.* The life of Ludwig Boltzmann and the history of the kinetic theory.— *Scientia and Technologia*, 1981; *Die Zeit*, N 1420, *Abendblatt*. 7.IX 1906, *anonim*.

¹¹¹ *Höfler A. L.* Boltzmann als Mensch und als Philosoph.— *Süddeutsche Monatshefte*, oct. 1906.

¹¹² *Flamm L.* Die Persönlichkeit Boltzmanns.— *Wiener Chemiker Zeitung*, 1944, N 47, S. 30.

¹¹³ Отметим, что в память о Л. Больцмане в 1912 г. был установлен его бюст во дворе Венского университета. Памятная доска на здании университета Граца отмечает деятельность Больцмана в нем. Наконец, улица, на которой в новой Вене находятся Физический и Химический институты, получила название *Boltzmann-gasse*.

Столетие со дня рождения Больцмана выпало на тяжелые годы второй мировой войны и не было отмечено. В этой войне пропал (согласно частному письму его внука, профессора физики Д. Фламма, автору этой статьи) архив Больцмана. Пятидесятилетие со дня его смерти было отмечено в СССР 5 сентября 1956 г. заседанием Отделения физико-математических наук АН СССР. Прочитанные там Л. Фламмом, Н. Н. Боголюбовым и Ю. В. Саночкиным доклады, а также статья Б. И. Давыдова опубликованы в журнале «Успехи физических наук»¹¹⁴.

В 1972 г., в столетнюю годовщину выхода в свет работы Больцмана, в которой впервые появилось его кинетическое уравнение, был проведен в Вене Международный симпозиум «100 лет уравнения Больцмана», труды которого были изданы в сборнике^{115–116} объемом 642 с.

Память о Больцмане остается в физике навсегда в шести фундаментальных соотношениях, уравнениях и величинах: 1) распределение Максвелла — Больцмана; 2) H -теорема Больцмана; 3) соотношение $S = -k \ln W$ Больцмана; 4) кинетическое уравнение Больцмана; 5) закон излучения Стефана — Больцмана; 6) универсальная постоянная Больцмана.

5. РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

Л. БОЛЬЦМАНОМ¹¹⁷

В 1899 г. в докладе «О развитии методов теоретической физики в новейшее время» Больцман сказал «Задачей своей жизни я считаю путем возможно ясной, логически систематизированной разработки результатов старой классической теории, насколько это в моих силах, способствовать тому, чтобы то многое хорошее и всегда пригодное, что,

В июле 1913 г. община г. Вены взяла под свое попечительство могилу Больцмана на Центральном венском кладбище. На могиле установлен бюст Больцмана, высеченный из белого мрамора скульптором Амбрози. На постаменте формула, которая, как выразился Тирринг в речи на открытии памятника, сохранит свою силу даже тогда, когда все памятники будут погребены под мусором тысячелетий:

$$S = k \ln W.$$

Повторяя процитированные когда-то Больцманом стихи из «Фауста» Гете, приведенные им по поводу уравнений Максвелла, Эренгафт спросил. «Не божество ли начертало эти знаки?»

¹¹⁴ Фламм Л. Памяти Людвигу Больцмана, Боголюбов Н. Н., Саночкин Ю. В. Людвиг Больцман, Давыдов Б. И. Великий физик. К 50-летию со дня смерти Людвигу Больцмана — УФН, 1957, т. 61, с. 3—22.

^{115–116} The Boltzmann equation, theory and applications. Wien; N. Y.: Springer, 1973.

¹¹⁷ Нами, может быть, несколько искусственно с точки зрения исторического рассмотрения отдельно изложение собственно молекулярно-кинетической теории Больцмана от его разработок основ статистической механики. Однако такое разделение в известной мере оправдано тем, что статистическая механика выкристаллизовалась и выросла из исследований по кинетической теории газов (в свою очередь влияя на дальнейшее развитие последней после своего возникновения). Нам кажется, что при таком разделении удастся достичь большей ясности в изложении сути дела.

Кроме того, ни в этом, ни в последующих разделах мы не излагаем математических выводов различных уравнений Больцманом, отсылая читателя к соответствующим его статьям, публикуемым в настоящей книге.



Памятник Л. Больцману на Центральном венском кладбище

по моему убеждению, еще в ней содержится, не было бы когда-либо вторично открыто, что отнюдь не было бы первым подобным случаем в науке»¹¹⁸.

Все явления, какие только мог, Больцман пытался объяснить с помощью атомистики. Поразительная эвристическая плодотворность атомистики особенно подчеркивается Больцманом в его полемике против бесплодной энергетики.

Ф. Эксер, ученик и коллега Больцмана, справедливо отметил, что для Больцмана «роль, которую он придавал теории газов, была значительно более универсальной... Для него эта теория олицетворяла собой мировоззрение, и именно атомистическое... Против всех... теорий (имеется в виду энергетики Оствальда.— Л. П.), в действительности являвшихся шагом назад, Больцман вел ожесточенную, но в высшей степени справедливую и заслуживающую всяческого признания войну»¹¹⁹.

Мы не останавливаемся сколько-нибудь подробно на анализе материалистических философских взглядов Больцмана, которые он в неразрывном единстве с атомистическими и детерминистическими воззрениями активно защищал против энергетики В. Оствальда и феноменологизма Э. Маха. Многократно отмечалось и самим Больцманом, и историками физики и философии, что философские концепции Больцмана неотделимы от его научных исследований и полученных им результатов.

Общеизвестна сочувственная оценка материализма Больцмана, данная В. И. Лениным¹²⁰. Заметим, что в пятой главе указанной книги Ленин цитирует 33 работы физиков (если несколько расширительно толковать эту специальность), из них 9 ссылок на работы Л. Больцмана (~27%).

Изложение и анализ философских взглядов Больцмана можно найти во многих книгах и статьях. Отсылаем читателя к некоторым из них¹²¹, в которых освещаются различные аспекты философских взглядов и мировоззрения Л. Больцмана.

Когда в начале 60-х годов XIX в. появились первые статьи Больцмана, сторонниками атомистического учения в физике были Клаузиус,

¹¹⁸ Boltzmann L. Über die Entwicklung, der Methoden der theoretischen Physik in neueren Zeit — In: Populäre Schriften, S. 305. См. с. 350 наст. кн.

¹¹⁹ Exner F. — Neue freie Press, 8 IX 1906.

¹²⁰ Ленин В. И. Материализм и эмпириокритицизм — Полн. собр. соч., т. 18, с. 7—384.

¹²¹ Больцман Л. Очерк методологии физики. Изд. Тимирязевск. ин-та, М., 1929. В этой книге имеется весьма содержательное и интересное предисловие С. Ф. Васильева; Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970; Boltzmann L. Populäre Schriften. Broda E. Ludwig Boltzmann. Dtsch. Verl., 1957; Статьи ряда авторов в УФН, 1957, т. 11, вып. 1; Брода Э. Людвиг Больцман — Вопросы истории естествозн. и техн., 1957, вып. 4, с. 53.

Австрийский ученый Э. Брода, автор большой монографии о Больцмане, написанной с прогрессивных позиций, отмечает: «Хотя идеи Больцмана имели много общего с идеями Фридриха Энгельса, труды последнего вряд ли были известны Больцману, и весьма сомнительно, было ли ему известно даже само имя Энгельса» (Брода Э. Указ. соч.).

Максвелл и другие английские ученые и венские коллеги Больцмана Стефан и Лошмидт (впервые вычисливший размеры атомов). Но именно Больцман больше всего сделал для утверждения атомистики в физике.

Прежде всего было естественным использовать молекулярно-кинетическую гипотезу для объяснения теплоты и многочисленных явлений, связанных с ней и ее переходом в механическую работу и обратно ¹²².

Отношение Больцмана к проблеме связи, или сведения теории теплоты к механике, прошло две стадии. На первой стадии подход и направление рассмотрения этой проблемы Больцмана являются механико-атомистическим вариантом концепции Гельмгольца и Клаузиуса. Преодолев это направление, Больцман на второй стадии пришел к механико-статистическо-атомистическому решению задачи. Анализ первого этапа, когда Больцман искал обоснования теории теплоты в вариационных принципах механики, дан в книге автора ¹²³.

Проблема выяснения физического смысла второго начала термодинамики занимала Больцмана с 22-летнего возраста, когда он опубликовал свои первые исследования в этой области, в течение всей его жизни. Первая работа, в которой Больцман пытался дать механическое истолкование второго начала и которая, по существу, явилась первым крупным его исследованием, увидела свет в 1866 г. ¹²⁴, а последняя была опубликована посмертно в 1907 г. ¹²⁵ Обе связаны с кинетической теорией газов, в которой исследования Больцмана охватывают исключитель-

¹²² Возможная периодизация развития молекулярно-кинетической теории газа и статистической механики, существенно зыбкая, как и большинство периодизаций, такова.

1. Первый период — предыстория — до середины XIX в.: разрозненные работы о природе теплоты и как вершина периода закон сохранения энергии и работа Сади Карно.

2. Второй период — от середины XIX в. до конца 70-х годов XIX в.: быстрое развитие молекулярно-кинетической теории и термодинамики.

3. Третий период — от конца 70-х годов XIX в. до конца первого десятилетия XX в.: статистическое обоснование второго закона термодинамики, возникновение и развитие статистической механики, теоретическое и экспериментальное исследование броуновского движения.

4. Четвертый период — от десятых годов XX в. до 30-х годов XX в.: развитие математических методов, связанных с кинетическим уравнением, статистической механики и статистической физики.

5. Пятый период — от 30-х до 60-х годов XX в.: статистическая теория неравновесных процессов, термодинамика необратимых процессов, квантовая статистика.

¹²³ Полак Л. С. Вариационные принципы механики, их развитие и применение в физике. М.: Физматгиз, 1960, гл. 5, с. 413—433.

¹²⁴ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1866, Bd. 53, S. 195. Всего год тому назад (1865) Р. Клаузиус ввел в работу «Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie» (Pogg. Ann., 1865, Bd. 125, S. 353) понятие энтропии и представил второй закон термодинамики в форме, хорошо знакомой нам и в настоящее время, а также разработал многое из математического аппарата термодинамики. Эта работа могла вполне быть известна Больцману и инициировать его исследование.

¹²⁵ Boltzmann L., *Nabl J. Kinetische Theorie der Materie.*—In: Enc. d. Math. Wiss. Leipzig, 1907, Bd. 5, Teil 8, S. 494—557.

но широкий круг проблем: от наиболее общих теорем механики и ее связи с теорией вероятностей до утомительно детального вычисления коэффициента вязкости газа. Однако основной вклад Больцмана в физику ясен: обоснование необратимости, выраженное вторым началом термодинамики, и развитие основ статистической механики. Больцман показал, как можно объяснить необратимость, применив статистический метод к газу, состоящему из огромного числа молекул, даже если движение каждой из них подчиняется обратимым законам механики. Это одно из крупнейших достижений физики XIX в.

Ньютону потребовалось около двух десятилетий, чтобы разъяснить понятие силы, а Максвеллу, Больцману, Гиббсу — около 40 — 45 лет, чтобы выполнить такую же работу для основ статистической механики. Надо заметить, что на этом история разработки и уточнения этих основ отнюдь не завершилась.

В течение двух столетий, начиная с Х. Гюйгенса (1690) до Г. Герца (1894), большинство физиков придерживалось взгляда, что подлинным объяснением законов природы является выведение их из простых законов механики. Однако в конце XIX в. механицизм был подвергнут критике с разных сторон (в том числе энергетиками, феноменологами и т. п.). Больцман сыграл, пожалуй, главную роль в борьбе с противниками материалистического механико-атомистического подхода к познанию явлений природы. Он, конечно, существенно изменил прежнюю механическую картину мира, введя в нее статистику (теорию вероятностей), подготовив таким образом возможность для преодоления классической физики квантовой физикой. Больцман понимал, что его главный вклад в фундамент физического знания состоял в объяснении второго закона термодинамики, построении молекулярно-кинетической (атомистической) теории газа и статистической механики, а отнюдь не в полемике (даже успешной) с В. Оствальдом и другими энергетиками.

Уже в указанной выше первой работе Больцман отмечает особое положение второго закона термодинамики (неравенство, а не равенство!) в отличие от первого закона, хорошо известного и «обоснованного уже много лет тому назад»¹²⁶.

Цель его работы «...дать чисто аналитическое, совершенно общее доказательство второго закона термодинамики, а также найти в механике теоремы, соответствующие этому закону»¹²⁷. Для этого Больцман воспользовался принципом наименьшего действия (1866). Подобные же попытки делали Клаузиус, К. Сцили (C. Szily) и другие авторы примерно с той же степенью удачи. У Больцмана даже возник спор о приоритете с Клаузиусом, который сейчас может вызвать только улыбку.

Начало этой работы, если так можно выразиться, звучит современно. Больцман ставит вопрос о смысле и определении основной, наблюдаемой в тепловых процессах величины — температуры¹²⁸: «Нам прежде

¹²⁶ Тогда менее 20 лет назад, но самому Больцману было 22 года.

¹²⁷ См. статью «О механическом смысле второго начала теории теплоты» в наст. кн.

¹²⁸ *Boltzmann L* — Wien Ber., 1866, Bd. 53, S. 195—220.

всего понадобится определить одно из главных понятий общего учения о теплоте — понятие температуры, которое все еще нельзя считать достаточно точно и однозначно установленным. При этом, очевидно, мы будем действовать в полном согласии с духом механической теории теплоты, если сначала установим экспериментальное определение температуры, а затем исследуем, какая функция от величин, определяющих молекулярное движение, обладает такими свойствами, которые позволяют ей считаться представителем того, о чем природа извещает нас как о температуре»¹²⁹. Так начинается статья Больцмана 1866 г.

Гельмгольц показал, что первый закон термодинамики может быть получен, если допустить, что все физические процессы по своей природе механические. Когда Клаузиус сформулировал второй закон термодинамики, возникла проблема дать и ему истолкование на основе механических представлений, тем более что это уже было сделано молекулярно-кинетической теорией для температуры ($T \sim v^2$).

Больцман и поставил перед собой эту задачу и уже в мемуаре 1866 г. разработал оригинальный вариационный принцип, приложенный к обобщенной механической системе и приводящий к выражениям, аналогичным формулам второго закона термодинамики. Отсюда возникла новая задача — определить, каковы должны быть общие механические аксиомы для того, чтобы получить «механическое» истолкование второго закона термодинамики.

В публикациях последующих пяти лет Больцман в основном рассматривал вопрос о том, как в случае теплового равновесия распределяется энергия между различными молекулами и атомами в молекулах. Он смело и исключительно плодотворно развил теоремы, выведенные в специальных формах частично Клаузиусом, частично Максвеллом: распределение Максвелла — Больцмана, имеющее вид $\exp(-\alpha E)$, теорема о том, что в состоянии теплового равновесия $\bar{E}_{кин}$ для всех степеней свободы имеет одинаковую величину, пропорциональную абсолютной температуре.

Однако он уже понял, что одной механикой объяснить или обосновать второй закон термодинамики не удастся, и стал развивать, следуя Максвеллу, идею связи механики с статистикой как основы молекулярно-кинетической теории и термодинамики.

¹²⁹ Физические системы в реальном мире устроены так, что температура имеет положительные значения, — система, находящаяся в равновесном состоянии, никогда не может иметь отрицательной температуры. Однако ее можно создать в некоторых неравновесных процессах, например при быстром изменении направления магнитного поля, которым определенным образом ориентированы спины. Если спины не успевают следовать за изменением поля, то заселенность высоких зеемановских уровней будет больше, чем на более низких уровнях, и если это распределение каноническое, то температура должна быть отрицательной. Тем не менее спиновая система, взаимодействуя с другими степенями свободы с положительной температурой, переходит в новое равновесное состояние, а температура в конце концов принимает положительное значение. Такое явление экспериментально обнаружено, например, для ядерных спинов LiF. В последние годы понятие отрицательной температуры нашло широкое применение в теории квантовых генераторов и усилителей.

В работе 1871 г. «Аналитическое доказательство второго закона механической теории тепла на основе теории о равновесии живых сил»¹³⁰ Больцман рассматривает некоторую функцию молекулярных параметров E , определенную на основе динамических законов, которую можно сопоставить энтропии Клаузиуса. Здесь предвосхищение будущей статистической схемы (H -теоремы)¹³¹. Решающий шаг был сделан им в знаменитой работе 1872 г.

Первым вопросом, который рассмотрел Больцман в этой статье, ознаменовавшей начало нового этапа, хотя и носившей неинформативное название «Дальнейшие исследования термического равновесия между молекулами газа», был вопрос о единственности закона распределения скоростей Максвелла как характеристики равновесного состояния. Максвелл показал, что его распределение стационарно, т. е. не меняется из-за столкновения молекул. Однако Больцман не был удовлетворен доказательством Максвелла того, что его распределение есть единственное такое распределение. Больцман намеревался доказать, что «...каково бы ни было начальное состояние газа, он всегда должен приближаться к предельному распределению, найденному Максвеллом»¹³².

Очень мало страниц уделяет Больцман вычислению транспортных свойств, но именно здесь он вывел свое знаменитое кинетическое уравнение в его наиболее известной форме

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{grad} f + \frac{E}{m} \operatorname{grad}_v f = \text{столкновительные члены}, \quad (1)$$

где $f(E, t)$ — функция распределения молекул по энергии. Он показывает, что полученные им транспортные коэффициенты λ , μ , D могут быть найдены с помощью его уравнения и что если взять межмолекулярные силы вида $1/r^5$, то результаты согласуются с максвелловскими. Что касается других возможных законов сил, то Больцман делает осторожные замечания о гораздо большей сложности задачи в этих случаях.

Он посвятил целый раздел своего мемуара рассмотрению альтернативного вывода указанных выше результатов. Этот альтернативный вывод он считал более ясным и более конструктивным. Основная идея его состояла в том, чтобы рассматривать энергию как дискретную, а не как непрерывную переменную так, что кинетическое уравнение (1) заменяется системой обыкновенных дифференциальных нестационарных уравнений. Больцман предпочитал думать, когда это было возможно, в терминах дискретных величин. Он аргументировал тем, что такой путь имеет исторические прецеденты, включая Лагранжа и Римана. Анализ соотношения дискретного и непрерывного играл важную роль и в его

¹³⁰ Boltzmann L — Wien Ber, 1871, Bd 173, S 712

¹³¹ Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. М. Высшая школа, 1969, Garbor E Aspects of the introduction of probability into physics — Centaurus, Intern Mag Hist Math, Sci and Technol, 1971, vol 17, N 1, p 11—39

¹³² См статью «Дальнейшие исследования термического равновесия между молекулами газа» в наст. кн

защите атомизма¹³³. Таким образом, Больцман (за 28 лет до работы М. Планка о квантах энергии) использовал представление о дискретности энергии в процессе обмена при статистическом обосновании второго закона термодинамики. Это представление о «конечных порциях энергии», которыми могут обмениваться молекулы при столкновениях, привело Больцмана к подсчету числа столкновений методами комбинаторики. Однако в соответствии с духом тогдашней физики Больцман рассматривал представление о дискретности энергии как искусственный математический прием. Поэтому в окончательном результате Больцман переходит от сумм к интегралам, т. е. к континуальным представлениям. В этой работе Больцман уже твердо формулирует точку зрения, которую можно назвать вероятностной, — «проблема механической теории тепла — проблема исчисления вероятностей»¹³⁴.

Изложим кратко результаты анализа кинетического уравнения Больцмана и сформулируем некоторые вопросы, связанные с его физическим смыслом и широким применением для изучения эволюции физических макроскопических систем.

Столкновительный член в (1) учитывает влияние на функцию распределения столкновения частиц друг с другом или с центрами рассеяния. В элементарной теории этот член находится более или менее интуитивно, причем допускают, что число столкновений за время Δt равно произведению вероятности нахождения частиц в единичном объеме пространства и числа центров рассеяния. При этом существенно используется допущение молекулярного хаоса, которое в данной проблеме означает, что динамические связи между последующими столкновениями быстро теряются из-за большого числа и случайного распределения центров рассеяния.

Основная задача кинетической теории, основанной на уравнении Больцмана, — решение уравнения (1) при заданном механизме столкновений и внешней силе $\mathbf{F}$ при определенных граничных и начальных условиях. При этом решение этого, вообще говоря, нелинейного интегродифференциального уравнения возможно только в некоторых случаях. Однако если отклонение f от равновесия невелико, то, положив

$$f = f_m(1 + \varphi) \quad (\varphi \ll 1), \quad (2)$$

можно линеаризовать уравнение Больцмана.

Наконец, надо отметить, что уравнение Больцмана (1) соответствует только случаю простого одноатомного газа. Распространение теории на общий случай многоатомного газа сталкивается с рядом существенных трудностей: 1) необходима более полная и сложная молекулярная модель, чем, например, модель гладких сферических молекул; 2) необходимо в выражении для энергии учесть слагаемые, обусловленные наличием внутренних степеней свободы (вращательных, колебательных и т. п.); 3) все внутренние степени свободы имеют квантовый характер,

¹³³ Boltzmann L. Populäre Schriften, S. 141—161.

¹³⁴ См. сноску 132.

и их описание в рамках классической механики, которая использовалась при выводе и рассмотрении физического смысла уравнения (1), строго говоря, в общем случае невозможно.

Обобщение на случай смеси нескольких простых газов не представляет каких-либо принципиальных трудностей, и изложение его можно найти в ставшей уже классической книге С. Чепмена и Т. Каулинга¹³⁵.

Запишем, следуя Уленбеку¹³⁶, некоторые ограничения и вопросы, существенные для уравнения Больцмана.

1. Можно ли отказаться от ограничения одноатомным газом, т. е. можно ли уравнение Больцмана обобщить на частицы, имеющие квантовые внутренние степени свободы?

2. Можно ли отказаться от ограничения бинарными соударениями?

3. Может ли уравнение Больцмана описать флуктуации свойств газа?

4. В чем состоит физический смысл гидродинамических уравнений высших порядков?

5. Может ли уравнение Больцмана для бозе-газа твердых шаров описать приближение к равновесию в области конденсированных состояний?

6. Может ли быть уравнение Больцмана обобщено на релятивистские частицы заданной массы покоя?

Нетрудно убедиться, что для уравнения Больцмана характерным линейным размером является средняя длина свободного пробега λ , а характерным отрезком времени — среднее время Δt между столкновениями молекул. Этим уравнение Больцмана отличается почти от всех других уравнений математической физики, описывающих необратимое поведение среды на расстояниях, которые должны быть большими по сравнению с λ , и отрезках времени, которые должны быть большими по сравнению с Δt . Это обстоятельство проявляется также в том, что, например, обычная термодинамика необратимых процессов имеет дело с малыми (линейными) отклонениями от равновесия, тогда как уравнение Больцмана допускает большие (нелинейные) отклонения. Поэтому необходимо строго различать нелинейность уравнений гидродинамики и линейность механизма необратимости (например, пропорциональность теплового потока температурному градиенту).

Выше было отмечено, что для того чтобы прийти к новым результатам при статистическом, по существу, анализе динамической задачи, Больцману потребовалось определить понятие о молекулярном хаосе или молекулярном беспорядке.

Понятие «молекулярный беспорядок» в случае стационарного распределения состояний определяется как такое состояние, при котором положение и скорость каждой молекулы не зависят от положения и скорости всех остальных молекул (полная статистическая независимость).

¹³⁵ Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов М. Изд-во иностр. лит., 1960

¹³⁶ Uhlenbeck G. E. The validity and limitations of the Boltzmann equation — In: The Boltzmann equation, theory and applications Wien; N. Y. Springer, 1973, p. 107—120

При нестационарных распределениях, вообще говоря, после столкновения положение и скорость одной из молекул будут связаны с положением и скоростью другой сталкивающейся молекулы механическими законами столкновения. Так, если одна молекула после соударения движется вправо, то вторая должна двигаться влево; при стационарном распределении число молекул, движущихся вправо и влево, одинаково, и, следовательно, статистическая независимость не нарушается соударением. Для неравновесных распределений состояний предполагать статистическую независимость всех молекул нельзя, так как она будет нарушаться столкновениями.

Больцман понимает под молекулярно-неупорядоченным состоянием такое, при котором положение и скорость одной из любых двух соударяющихся молекул перед столкновением не зависят от положения и скорости другой, после же соударения столкнувшиеся молекулы, вообще говоря, не будут статистически независимы. В такой форме предположение о молекулярном беспорядке не симметрично во времени. Эта несимметричность приводит к монотонному изменению аналога энтропии — величины H . Естественно возникает вопрос о транзитивности этого предположения, т. е. о статистической независимости каждого из следующих друг за другом столкновений, если принять во внимание, что после каждого соударения между сталкивающимися молекулами (статистически независимыми до столкновения) возникает, вообще говоря, какая-то корреляция.

П. и Т. Эренфесты заметили¹³⁷, что при выводе уравнения Больцмана делается вероятностное допущение (так называемое *Stossanzahlsatz*), согласно которому движения молекул газа не коррелируют между собой перед каждым столкновением. Существенно, что это допущение используется многократно в течение всего времени эволюции системы, а не только в начальный момент времени. В этом отношении оно аналогично многократному использованию приближения случайных фаз, которое делается при выводе квантовомеханического основного кинетического уравнения. Корректная формулировка вероятностных допущений Больцмана была одним из главных вопросов статьи Эренфестов. Они выяснили, что так как вывод H -теоремы основан на этих допущениях, то нельзя выдвигать против нее возражения, основанные на одной механике. Уравнение Больцмана определяет наиболее вероятное поведение системы, ничего не говоря о менее вероятных ситуациях, что устраняет возражения Лошмидта и Цермело.

Обычное уравнение Больцмана (1) описывает эволюцию функции распределения в фазовом пространстве одной частицы. Уравнение содержит два члена: потоковый — описывающий движение молекул по траекториям в фазовом пространстве и представленный дифференциальным оператором; столкновительный — описывающий изменения скорости, обусловленные столкновениями и представленный интегральным

¹³⁷ *Ehrenfest P., Ehrenfest T.*— *Enc. Math. Wiss.*, 1911, Bd. 4, Teil 2, Abt. 2, H. 6.

оператором. Уравнение Больцмана, следовательно, интегродифференциальное уравнение, причем столкновительный член является нелинейным. В этой нелинейности главное препятствие при построении методов его решения, тем более что интеграл столкновений тесно связан с законом межмолекулярного взаимодействия, относительно которого имеется весьма неполная и зачастую противоречивая информация.

Решение Больцмана не означает, что установление равновесия происходит в два последовательных, резко отделенных друг от друга этапа: сначала устанавливается распределение Максвелла в пространстве скоростей, и лишь затем в координатном пространстве устанавливается «барометрическое» распределение. На самом деле оба процесса взаимосвязаны, и распределение по скоростям становится строго максвелловским только при достижении полного равновесия. Надо заметить, что эти два процесса совершенно различны: система стремится к равновесию в пространстве скоростей монотонно и весьма быстро, а установление равновесия в координатном пространстве происходит не монотонно и гораздо медленнее.

Из своих исследований 1868—1872 гг. Больцман сделал несколько важных выводов: 1) если внешнее силовое поле отсутствует молекулы распределяются по всему объему равномерно, а скорости их распределяются по закону Максвелла (закон ошибок измерения!); 2) в силовом поле молекулы распределяются неравномерно, причем доля их, имеющая потенциальную энергию, отличную от минимальной, убывает по экспоненциальному закону; 3) в поле тяжести Земли распределение молекул по высоте будет удовлетворять барометрической формуле (выведенной теоретически в 1823 г. Лапласом. $p = p_0 \exp(-\alpha h)$, где h — высота над уровнем Земли), которая является, таким образом, частным случаем общей теории Больцмана.

Больцман был удовлетворен полученными результатами и до 1875 г. занялся экспериментами по установлению предсказанной теоретически Максвеллом связи между коэффициентом преломления и диэлектрической постоянной. Однако он, по-видимому, не переставал думать о проблемах кинетической теории газа и молекулярного и механического обоснования второго закона термодинамики. В 1875 г. он опубликовал работу, в которой показал, как его результаты могут быть обобщены так, чтобы описать и кинетические эффекты внешних сил.

Эта работа вызвала возражения его коллеги, друга и прежнего учителя Й. Лошмидта.

Заметим, что Больцман не был очень точен в цитировании работ других авторов. Он просто дал общую отсылку ко всем работам Лошмидта, не приведя его замечание в оригинальной форме, ограничившись забавным соображением, что это замечание, имеющее «философское одеяние», может быть трудно для физиков и «нужно попытаться представить его другими словами». Вот одна из формулировок Лошмидта:

«Знаменитая проблема: как сделать, чтобы некое событие не состоялось,— тем самым хотя и не находит решения, однако получает

четкую формулировку, которая состоит в простом приказе: сразу обратить мгновенные скорости всех атомов во Вселенной».

Лошмидт, который сам был стойким атомистом (ему, в частности, принадлежит первое вычисление так называемого числа Лошмидта), сомневался в некоторых положениях Больцмана. Больцман не раз пытался объяснить Лошмидту его ошибки. Однако одно из возражений Лошмидта о противоречии необратимости макроскопических процессов и обратимости механического движения молекул, исходя из которого Больцман объяснял физический смысл второго закона термодинамики, было принципиальным и вызвало появление важных исследований Больцмана¹³⁸.

Применение дифференциальных уравнений механики для описания поведения совокупности большого числа очень малых частиц сталкивается с непреодолимыми препятствиями, обусловленными именно этим огромным их числом, даже если известно строение и законы взаимодействия частиц. Поэтому такое описание должно быть заменено другими подходами, для которых большое число частиц не только не являлось бы препятствием для систематического изучения состоящих из них тел, а, напротив того, облегчало бы такое исследование; желательно, конечно, чтобы эффективность этих подходов не слишком ограничивалась недостатком сведений о структуре и характере взаимодействия частиц.

Методы теории вероятностей вполне удовлетворяют этим условиям. Теория вероятностей как раз изучает явления, происходящие в ансамбле большого числа частиц, причем в ней отыскиваются такие закономерности, которые обусловлены преимущественно именно этим большим числом частиц в ансамбле; эти закономерности слабо зависят от природы отдельных частиц. Поэтому необходимость использования теории вероятностей для описания таких систем не вызывает сомнений, а вопрос идет лишь о конкретной форме и масштабах применения этой теории.

В первых исследованиях Максвелла и Больцмана эти применения, естественно, не имеют еще сколько-нибудь систематического характера и не претендуют на роль основы анализа закономерностей указанных выше систем. Для этого начального периода характерны следующие две черты: 1) довольно далеко идущие гипотезы о строении и законах взаимодействия частиц (обычно упругие шары, законы соударения которых существенно используются при построении теории); 2) понятия теории вероятностей являются недостаточно отчетливыми, а предельные теоремы теории вероятностей, которые наиболее полно выражают ее метод, не применяются.

Исследования Клаузиуса, Максвелла, Больцмана применялись скорее к частицам системы, чем к независимым системам. В дальнейшем статистические исследования были распространены на фазы (или состояния по конфигурации и скорости), сменяющие одна другую в данной системе с течением времени: «Явное рассмотрение большого числа

¹³⁸ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1877, Bd. 75, S. 625; особенно разд. II.

систем, их распределение по фазам и постоянства или изменения этого распределения с течением времени встречается впервые, вероятно, в статье Больцмана «Связь между законами поведения многоатомных молекул газа с принципом последнего множителя Якоби» (1871)¹³⁹

На самом деле название этой статьи Больцмана: «Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht». — Wien. Ber., 1871, Bd. 63, S. 679—711¹⁴⁰. Название, приведенное Гиббсом, — это заголовок § 1 этой статьи.

Какие трудности для современников представляло применение теории вероятностей в кинетической теории как в идейном, так и в математическом смысле, можно увидеть, раскрыв вышедшую в 1877 г книгу О. Е. Мейера¹⁴¹, посвященную кинетической теории, особенно гл. 3 «Закон Максвелла» (а в ней § 19 — «О применимости исчисления вероятностей к кинетической теории») и математическое дополнение к этой главе в конце книги. Практически все то, что являлось особенно важным в работах Больцмана с нашей современной точки зрения, осталось непонятным и для Ф. Розенбергера, автора «Истории физики»¹⁴², в третьем томе которой, вышедшем в 1890 г., излагаются некоторые работы Больцмана по кинетической теории газа (Гиббс в ней вообще отсутствует).

С 1868 г. можно говорить о своеобразном научном диалоге между Максвеллом и Больцманом, который помог выяснению (хотя и не решению) многих из фундаментальных проблем кинетической теории и статистической механики. В своих статьях¹⁴³ Больцман, понимая, очевидно, трудность краткого вывода Максвеллом закона распределения скоростей молекул, не только повторил его более подробно, но и привел различные примеры для иллюстрации отдельных вопросов, сохранив основное максвелловское допущение о независимости скоростей соударяющихся молекул.

Во второй части работы 1871 г. Больцман рассматривает распределение молекул газа по скоростям в поле внешних потенциальных сил. Основная идея статистической механики, высказанная впервые в явном виде Гиббсом, состоит в том, чтобы, пренебрегая рассмотрением отдельного состояния (т. е. отдельной точки в фазовом пространстве), отдать предпочтение статистическому изучению ансамблей состояний (т. е. подмножеств фазового пространства). Задачу эту можно сформулировать в виде нескольких вопросов. «Вместо того чтобы спрашивать: «каково будет состояние данной системы в момент времени t », мы спрашиваем: «какова вероятность того, что в момент t состояние системы будет принадлежать определенному подмножеству фазового пространства?»

¹³⁹ Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики. М.; Л.: ГТТИ, 1946, с. 13

¹⁴⁰ См статью «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии» в наст кн

¹⁴¹ Mayer O. E. Die kinetische Theorie der Gase in elementare Darstellung mit mathematischen Zusätzen Breslau: Verl. Marnschek, 1877, S. 31—57, 259—287

¹⁴² Розенбергер Ф. История физики Ч. 3 История физики за последнее (XIX) столетие М., Л.: ОНТИ, 1939, вып. 2.

¹⁴³ Boltzmann L — Wien. Ber., 1868, Bd. 58, S. 517. 1871, Bd. 63, S. 397.

Первостепенный интерес представляет и следующая асимптотическая постановка вопроса: что (вероятно) будет происходить с системой при $t \rightarrow \infty$?»¹⁴⁴.

В 1872 г. Больцман сформулировал знаменитую H -теорему¹⁴⁵, имея в виду доказать, что любое неравновесное распределение стремится перейти в равновесное. Он рассматривал изолированную систему (одноатомный газ в отсутствие внешних сил). В дальнейшем он обобщил свое рассмотрение на случай многоатомных газов, находящихся под воздействием внешних сил¹⁴⁶. Больцман получает в конце концов

$$dH/dt \leq 0, \quad (3)$$

причем равенство в (3) имеет место лишь в том случае, если для любых двух скоростей v_1 и v_2 для функций распределения до столкновения и после него имеем $f_1 f_2 = f_1' f_2'$.

Исторически H -теорема Больцмана сыграла важную роль в развитии статистической механики. Однако следует отметить, что H -теорема определяет равновесное выражение только для одночастичной функции распределения. Очевидно, что N -частичные системы нельзя адекватно описать такой одночастичной функцией распределения.

Только в модификации H -теоремы, принадлежащей Гиббсу, она определяет равновесную N -частичную функцию распределения.

Если H в начальный момент времени сильно отличается от минимального или равновесного значения, то это значение достигается быстро (например, время релаксации газа при комнатной температуре и атмосферном давлении $\sim 10^{-7}$ с). Выражение для равновесной функции распределения может быть выведено либо с помощью формулы (1), либо из условия минимума H в случае равновесия, причем и в том и в другом случае должны выполняться дополнительные условия постоянства полного числа частиц, полной энергии и полного импульса. В итоге будет получено обобщенное максвелловское распределение. Итак, можно формулировать следующий вывод: при некоторых допущениях H должна только убывать в силу столкновений между частицами до тех пор, пока не станет максвелловской функция распределения. Это положение и известно как H -теорема Больцмана¹⁴⁷.

¹⁴⁴ Халмош П. Р. Лекции по эргодической теории. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 10.

¹⁴⁵ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1872, Bd. 66, S. 275. См. с. 125—189 наст. кн.

¹⁴⁶ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1875, Bd. 72, S. 427.

¹⁴⁷ Заметим, что H -теорема позволяет утверждать следующее. 1. Пусть f_M — максвеллово распределение, тогда $-H$ пропорциональна энтропии; если определить энтропию газа неравновесных систем так, что она будет также пропорциональна $-H$, то получим обобщенный второй закон термодинамики: энтропия возрастает, пока система не окажется в равновесии. 2. Так как $-H \sim S$, то энтропия есть мера неупорядоченности системы; отсюда возникает возможность говорить, что энтропия есть мера нашей собственной информации о положениях и скоростях частиц. Если мы знаем только полное число частиц и полную энергию, тогда распределение Максвелла — Больцмана соответствует минимальной величине информации. (Jaynes E. T. Information theory and statistical mechanics.—Phys. Rev., 1957, ser. 2, vol. 106, p. 620).

6. ФИЗИЧЕСКАЯ АТОМИСТИКА¹⁴⁸ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX В. И ПЕРВОМ ПЯТИЛЕТИИ XX В.

Характеристика состояния физической атомистики интересует нас с двух точек зрения. Во-первых, важно хотя бы очень кратко рассмотреть, какие работы в больцмановском направлении развития молекулярно-кинетической теории имели место в период его активного научного творчества. Мы не будем здесь, естественно, касаться работ гениального «йельского отшельника» Гиббса, который был связан с Больцманом отношением «взаимной индукции». (Ознакомиться с творчеством Гиббса в области кинетической теории и статистической механики можно по книге *Гиббс Дж. В. Избранные научные труды*. Сер. «Классики науки». М.: Наука, 1982.) Во-вторых, существенно также кратко отметить те новые экспериментальные факты, которые появились за 40 лет (1866—1906) в области исследования физики молекул, атомов и «субатомных» частиц и которые подтверждали атомистику Больцмана еще до *ex regimēntum crucis* — броуновское движение.

Заметим, что работы, в которых рассматривались различные варианты механической теории тепла в эпоху Клаузиуса, Максвелла, Больцмана, в настоящее время имеют лишь исторический интерес. К ним относятся, например, исследования Ранкина, который в 1850 г. рассматривал теплоту как скрытое движение частиц¹⁴⁹ (гипотеза молекулярных вихрей). Назовем еще книги, появившиеся в 50—60-х годах XIX в. (более поздние книги такого же характера принадлежат Бэрбери, Уотсону и др.)¹⁵⁰.

Одним из первых шагов в определении характеристик атомов (размеры!) и ансамбля молекул газа (число Лошмидта, число Авогадро) были расчеты, давшие разумные по порядку величины значения. Оказалось, что $d \sim 10^{-8}$ см, а N лежит между 10^{23} и 10^{24} ¹⁵¹.

Оценки, подобные сделанной Лошмидтом, были вскоре после него опубликованы Г. Дж. Стони (1868), Л. Мейером (1867), Л. Лоренцем

¹⁴⁸ Термин «физическая атомистика» настолько неопределенный и даже неясный, что вряд ли заслуживает употребления. Однако в нашем случае он именно из-за своей неопределенности оказался удобным и кратким, так как в него можно включить и молекулярно-кинетическую теорию газа, и экспериментальное и теоретическое изучение молекул, атомов и (как выражались в конце XIX в.) субатомных частиц, излучения, радиоактивности и т. д. Все это, естественно очень кратко, освещается в настоящем разделе статьи только с точки зрения связи и влияния на работы Больцмана и на идейную (духовную!) атмосферу научной жизни второй половины XIX в. и первых пяти лет XX в.

¹⁴⁹ Подробное изложение работ Ранкина см. *Daub E. Atomism and thermodynamics* — *Jsis*, 1967, vol 58, part 3, N 193, p 293—303.

¹⁵⁰ *Zeuner G. Grundzuge der mechanischen Warmetheorie* Leipzig, 1866; *Redtenbacher F. Dynamidensystem* Mannheim, 1857; *Meyer O. E. Kinetische Theorie der Gase*. Breslau, 1866; *Watson H. W. A treatise on the kinetic theory of gases* Oxford, 2nd ed., 1893; *Burbury S. H. A treatise on the kinetic theory of gases* Cambridge, 1899.

¹⁵¹ *Loschmidt J. Zur Grösse der Luftmolekul* — Wien Ber., 1866, Bd 52, S 395.

(1870), В. Томсоном (1870) ¹⁵². В. Томсон показал, что и некоторые другие методы, помимо молекулярно-кинетической аргументации Лошмидта, приводят к близкой оценке, полученной им, нижней границы атомных размеров. Шаг вперед в этой проблеме был сделан в 1905 г. А. Эйнштейном.

Статья Эйнштейна «Новое определение размеров молекул» ¹⁵³ (30 апреля 1905 г.), являющаяся перепечаткой (с дополнением) его диссертации на соискание степени доктора философии, представляет собой первую работу по теории броуновского движения. Она была представлена профессорами М. Клейнером и Г. Буркхардтом на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. В ней получено соотношение Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии. В ней также развит новый метод определения размеров молекул, основанный на поведении молекул растворенного вещества в слабом недиссоциированном растворе. Найдя общие формулы для N и d в этом случае, он на основе экспериментальных данных о коэффициентах внутреннего трения и диффузии для водного раствора сахара определил $d \cong 7 \cdot 10^{-8}$ см, $N = 3,3 \cdot 10^{23}$. Найденное значение N , как отмечает Эйнштейн, по порядку величины удовлетворительно согласуется со значениями этой величины, полученными другими методами.

Формула, выведенная Больцманом для коэффициента диффузии двух газов друг в друга, позволила в 1902 г. Ланжевону и Рике вычислить размер ионов ¹⁵⁴ и показать, что они состоят из «агломерата небольшого числа нейтральных молекул, удерживаемых силами электрического притяжения вокруг заряженного центра».

В 1885 г. Тэт опубликовал первую из серии статей «On the foundations of the kinetic theory of gases» ¹⁵⁵, в которой он попытался дать сжатое изложение проблемы и разработать многие вопросы, оставшиеся не рассмотренными Максвеллом. К сожалению, по-видимому, Тэт не имел времени изучить работы Больцмана. Поэтому во многих случаях он получает результаты, ранее найденные Больцманом, и допускает многочисленные неточности.

Продолжается дискуссия по отдельным конкретным положениям кинетической теории, основы которой принимались за исходный пункт анализа. Так, например «возражения Кельвина против кинетической теории были милы сердцу тех, кого больше занимало соответствие между результатами эксперимента и выводами теории, чем философские со-

¹⁵² Stoney G. J.—Phil. Mag., 1868, vol. 36, p. 32; Meyer L.—Ann. Chem. Pharm. (Suppl.), 1867, vol. 5, p. 129; Lorenz I.—Vid. Selsk. Forh., 1870, t. 40; англ. пер.: Phil. Mag., 1870, vol. 40, p. 390; Thomson W.—Nature, 1870, vol. 1, p. 551.

¹⁵³ Эйнштейн А. Собрание научных трудов. М.: Наука, 1966, т. 3, с. 75—91.

¹⁵⁴ Langevin P.—Ann. Chim. et Phys., 1903, vol. 28, p. 364; Ланжевен П. Об одной фундаментальной формуле кинетической теории.—Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 296—337.

¹⁵⁵ Tait P. G.—Trans. Roy. Soc. Edinb., 1866, vol. 33, p. 65; repr. in Tait P. G. Scientific papers. Cambridge: Univ. Press, 1890, vol. 2, p. 124.

ображения»¹⁵⁶. Кельвин возражал против теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы на том основании, что во многих многоатомных молекулах некоторые степени свободы оказывались «замороженными» (например, H_2).

Кельвин, описывая, чем он занят, замечает, что интересующие его проблемы возникают и решаются так или иначе «...кроме никогда не кончающихся математических злоключений с кинетической теорией газов, законом Больцмана — Максвелла и т. д., и т. п.»¹⁵⁷.

Релей¹⁵⁸ возражал Кельвину, который считал теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы недоказанной и, вероятно, неверной. Как мы теперь знаем, все эти проблемы, строго говоря, возникли из-за квантовой, тогда еще неизвестной природы молекул. Однако, насколько они волновали физиков конца XIX в., видно из лекции Кельвина¹⁵⁹. Безусловно, что «именно его (В. Томсона.— Л. П.) энтузиазм при обсуждении... вопросов (о природе атомов и молекул.— Л. П.), его серьезность при публичном их обсуждении придали изучению этих в высшей степени спекулятивных тем оттенок респектабельности и тем самым проложили путь для развития современной физики»¹⁶⁰.

Русский физик В. А. Михельсон (1860—1927) в своей диссертации «Второй закон термодинамики с точки зрения аналитической механики и теории вероятностей» (1883)¹⁶¹ проанализировал различные механические обоснования второго закона термодинамики и, развивая идеи Больцмана, указывал, что невозможно вывести этот закон из одних принципов механики без привлечения понятия вероятности. В 1885 г. Н. Н. Пирогов (1843—1891) рассмотрел различные выводы закона распределения частиц газа по энергии (и скорости) и дал свой вывод, который, однако, оказался нестрогим и не содержал доказательства единственности решения. В 1886 г. он опубликовал работу «Новое аналитическое доказательство второго начала термодинамики»¹⁶².

В 1879 г. А. Столетов произнес речь на торжественном собрании Московского университета. Он посвятил эту речь развитию теории газов. Столетов хочет показать в конце своего очерка, что молекулярно-кинетическая теория газа — важнейший шаг в попытках «...проникнуть в мир тех незримо малых, из которых слагается вещество. Такова роль

¹⁵⁶ Монтролл Э К столетию статистической механики — УФН, 1965, vol. 87, вып 2, p 344

¹⁵⁷ *Kelwin W.* Письмо Маскапу 30 XII 1900 Цит. по *Thomson S. P* The life of William Thomson baron Kelwin of Largs L, 1910, vol. 2, p 1150

¹⁵⁸ *Rayleigh J. W* — Scientific papers, 1911, vol. 4, p. 451. См. также *Strutt R J.* J. W. Strutt, third baron Rayleigh Arnold, 1924, p 249, 352

¹⁵⁹ *Kelwin W.* Nineteenth-century clouds over the dynamical theory of heat and light — Proc Roy. Soc Inst, 27 IV 1900, Baltimore Lectures, Appendix B.

¹⁶⁰ Монтролл Э Указ. соч, с. 347.

¹⁶¹ *Михельсон В. А.* — Собрание сочинений М, 1930, т 1, с 3.

¹⁶² *Пирогов Н. Н* — ЖРФХО, ч Физика, 1886, т. 18, с 307.

кинетической теории газов как первого шага в решении этой великой задачи»¹⁶³.

В 1884 г. Б. В. Станкевич (1860—1917) опубликовал книгу¹⁶⁴, посвященную кинетической теории газов, в которой, кроме изложения уже известных результатов, он рассмотрел доказательства закона распределения Максвелла и уточнил анализ ряда вопросов кинетической теории переноса. Б. В. Станкевич и далее работал над проблемами кинетической теории газа и рассматривал распределение Максвелла, которое он считал «краеугольным камнем динамической теории газов»¹⁶⁵.

В 1887 г. Лоренц¹⁶⁶ рассмотрел одно важное утверждение Больцмана¹⁶⁷. Мы не останавливаемся на анализе этой и других важных работ Лоренца, посвященных молекулярно-кинетической теории Больцмана.

Больцман в 1904 г. на Конгрессе в Сент-Луисе (Congress of Arts and Science) в своем докладе¹⁶⁸ обратил внимание слушателей на великую книгу Дж. В. Гиббса, только что опубликованную. Возможно, Больцман чувствовал, что изложение статистической механики, выполненное американским ученым, окажется более приемлемым для потомков в XX в., чем построенное им громоздкое и во многих частях несоразмерное здание.

Даже во Франции, где было велико влияние позитивизма великого А. Пуанкаре, отношение к кинетической теории резко улучшается. Появляются работы ученых нового поколения М. Бриллюэна¹⁶⁹ и П. Ланжевена¹⁷⁰, которые пытались истолковать и улучшить теорию Максвелла и Больцмана.

По мнению Ланжевена, развитие вероятностных концепций в физике требует рассмотрения двух основных вопросов¹⁷¹: 1) отыскание наиболее вероятного распределения, которое может принять система в заданных условиях (уравнение состояния жидкостей, статистика газов, теории магнетизма, электро- и магнитооптических явлений, теории излучения и теплоемкостей, статистическое объяснение законов термоди-

¹⁶³ Столетов А. Очерк развития наших сведений о газах. М., 1879, с. 159.

¹⁶⁴ Станкевич Б. В. Кинетическая теория газов в математическом изложении. М. 1884.

¹⁶⁵ Станкевич Б. В. К динамической теории газов.—Унив. изв. Варшава, 1886, № 4, с. 1.

¹⁶⁶ Lorentz H. A. Über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekullen.—Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. 2, 1887, Bd. 95, S. 115; Collected papers. Nijhoff Hague, 1938, vol. 6, p. 74—111.

¹⁶⁷ Boltzmann L.—Wien. Ber., 1868, Bd. 58, S. 517; 1872, Bd. 66, S. 275; 1875, Bd. 72, S. 427.

¹⁶⁸ Boltzmann L. Congress of Arts and Science. St. Lois, 1904/ed. H. J. Rogers. vol. 1. Boston, 1905, p. 591.

¹⁶⁹ Brillouin M. Theorie moléculaire de gas: diffusion du mouvement et de l'énergie.—Ann. Chim., 1900, vol. 20, p. 440; Больцман Л. Лекции по теории газа. Введение к фр. пер.

¹⁷⁰ Langevin P. Une formule fondamentale de théorie cinétique.—Ann. Chim., 1905, vol. 5, p. 245.

¹⁷¹ Ланжевэн П. Физика прерывности.—Избранные произведения. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, с. 257.

намики); 2) определение роли самопроизвольных флуктуаций системы около этого распределения, которое наиболее вероятно, но не является единственно возможным, а лишь наблюдается в среднем.

В начале XX в. Дж. Джинс (1877—1946) опубликовал серию¹⁷² статей по кинетической теории газа в основном в «Philosophical Magazine», которые не могли не быть известными Больцману, регулярно следившему за этим научным журналом. В 1904 г. Джинс опубликовал книгу, посвященную этой теории¹⁷³.

М. Планк первоначально придерживался феноменологической позиции и скептически относился к молекулярно-кинетической теории газа¹⁷⁴. Не случайно он поддерживал атаки своего ученика и сотрудника Цермело на Больцмана. Однако в 90-х годах Планк принял статистическую интерпретацию второго закона термодинамики и вскоре стал одним из лучших знатоков теории Больцмана.

Именно используя статистический подход, Планк в 1900 г. пришел к своему открывшему новую эпоху в физике квантовому закону распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела.

В 1905 г., 27 апреля, Лоренц выступил с докладом «La thermodynamique et la théorie cinétique» на заседании Французского физического общества. Лоренц начал свой доклад с указания на существование двух типов теорий, один из которых пытается «проникнуть во внутренний механизм явлений и хочет его представить как движение молекул, атомов .. ионов и электронов ..», а другой — дать описание исходя из общих принципов физики. Не останавливаясь на конкретном содержании этого интересного доклада, отметим лишь, что, по мнению Лоренца, статистический метод, развитый как ветвь механики и изложенный в книгах Гиббса и Больцмана, принес «большие успехи в их исследованиях молекулярной теории»¹⁷⁵.

В то время, как в последней четверти XIX в. английские и немецкие физики обратили свое внимание в основном на фундаментальные вопросы кинетической теории газов (строгий вывод распределения Максвелла, связь макроскопической необратимости и микроскопической обратимости, *H*-теорема Больцмана, теорема возврата и т. п.), датские физики блестяще развивали различные приложения этой теории. Здесь не-

¹⁷² *Jeans J* The distribution of molecular energy — *Phil Trans*, A, 1901, vol 196, p. 397—430, Conditions necessary for equipartition of Energy — *Phil Mag*, 1902, vol 4, p 585—596, The kinetics theory of gases, developed from a new standpoint — *Phil Mag*, 1903, vol 5, p 597—620, The kinetic theory of gases — *Phil Mag*, 1904, vol 6, p. 720—722, 1904, vol 7, p 468—469, The determination of the size of molecules from the kinetic theory of gases — *Phil Mag*, 1904, vol 8, p 692—699, The persistence of molecular velocities in the kinetic theory of gases — *Phil Mag*, 1904, vol 8, p 700—703, Statistical mechanics applied to ether and matter — *Proc Roy Soc L*, 1905, vol A 76, p 296—311, The *H* theorem and the dynamical theory of gases — *Phil Mag*, 1906, vol 12, p. 80—82

¹⁷³ *Jeans J* The dynamical theory of gases Cambridge Univ Press, 1904

¹⁷⁴ Планк М Научная автобиография — Избранные труды М Наука, 1976, с 656.

¹⁷⁵ *Lorentz H A* — *Bull Soc France Phys*, 1905, p 35, Collected papers, 1934, vol. 7, p 291—316

обходимо прежде всего отметить важнейшие работы Г. Ван-дер-Ваальса, который в 1873 г. предложил известное уравнение состояния реальных газов и жидкостей, и исследования его учеников, определявшие поправки к законам идеальных газов при высоких давлениях. Г. А. Лоренц использовал кинетическую теорию как основу его теории электронов в металлах и решил уравнение Больцмана для специального случая смеси тяжелых и легких частиц.

Таким образом, во всех ведущих в теоретической физике странах идет интенсивная разработка вопросов молекулярно-кинетической теории, постепенно прокладываются пути к количественному эксперименту, который позволил бы установить характеристики движения молекул и связать их поведение с макроскопическими свойствами вещества.

Одновременно с этим накапливаются все новые экспериментальные данные о реальных молекулах, атомах, ионах, электронах.

Атмосфера, которая царила в среде физиков в последние тридцать лет XIX в. в Англии, очень хорошо показана в книге Дж. Дж. Томсона¹⁷⁶.

Оснований для суждений об умирании физической атомистики и кинетической теории газа в начале XX в. никаких не было. В самом деле, с 1900 по 1906 г., как и ранее, преобладающее число химиков придерживались атомистических взглядов; из ведущих физиков В. Кельвин за эти шесть с небольшим лет опубликовал по вопросам атомного строения вещества и строения атома и кинетической теории 6 статей, Г. Лоренц — 4 статьи, М. Планк — 3 (причем одну из них — о квантах энергии очень сочувственно встретил Л. Больцман), ряд статей опубликовал Э. Резерфорд и другие, особенно после открытия X-лучей и радиоактивности. Интересно, что, пока некоторые из философов и философствующих физиков продолжали отрицать само существование атомов, наука уже перешла к рассмотрению субатомных частиц, из которых построен атом. Резерфорд публикует в 1902 г. статью «Существование тел меньше атомов», в конце которой пишет, что существование электронов в настоящее время признано многими учеными: «Мне следует упомянуть только нескольких из наиболее выдающихся ученых: Друде, Фогт, Рике (в Германии), Лоренц и Зееман (в Голландии), Пуанкаре и Беккерель (во Франции), Дж. Дж. Томсон, Шустер, Лодж и лорд Кельвин (в Англии), чтобы показать, что эта точка зрения поддерживается талантливейшими физиками»¹⁷⁷.

В 1895 г. Лоренц заложил основы теории электронов, а Рентген открыл X-лучи, в 1896 г. Беккерель открыл радиоактивность, а Зееман — магнитооптический эффект, носящий его имя, в 1898 г. П. и М. Кюри открыли радий, в 1900 г. Планк сформулировал исходные положения квантовой теории, в 1902 г. Резерфорд и Содди разгадали явление атомного распада, в 1905 г. Эйнштейн создал теорию относи-

¹⁷⁶ Thomson J. J. *Recollections and reflections*. L.: Bell, 1936.

¹⁷⁷ Rutherford E.—*Trans. Roy. Soc. Canada*, ser. 2, 1902, vol. 8, p. 79—86; Резерфорд Э. Избранные труды. Строение атома. М.: Наука, 1972, с. 7—13.

тельности и ввел в физику идею световых квантов, Баркла заложил экспериментальные основы для развития рентгеновской спектроскопии, в 1896 г. и 1898 г. увидели свет «Лекции по теории газов» Больцмана, а в 1902 г. появилась «Статистическая механика» Гиббса.

Для объяснения явлений парамагнетизма и особенно закона Кюри (магнитная восприимчивость диэлектрика обратно пропорциональна абсолютной температуре) Ланжевен распространил в 1905 г. на ориентацию элементарных магнитов закон распределения молекул в поле тяготения. Идея состояла в том, что налагаемое поле стремится ориентировать элементарные магниты в направлении поля, а тепловое движение стремится создать наибольший беспорядок в их ориентации¹⁷⁸.

Однако необходимо отметить, что согласно сообщению Л. Мейтнер¹⁷⁹ Больцман в его лекциях в Вене 1902–1906 гг. не упоминал о квантовой теории Планка или об эйнштейновском объяснении фотоэффекта и броуновского движения.

В работах Больцмана радиоактивность упоминается лишь случайно, а квантовая теория и специальная теория относительности не упоминаются вовсе, хотя он знал о них (1896 и 1900), а с последней мог ознакомиться (1906).

Тем не менее Больцман понял, что с электронной теорией пришло принципиально новое, изменяющее все главное в физической теории взаимоотношения и взаимосвязи явлений микрокосмоса и макрокосмоса. В 1904 г. он специально отметил это событие, в котором он предчувствовал не только возможность немеханического объяснения явлений природы, но и доказательство того, что путь к такому объяснению состоит в изучении законов микрокосмоса.

Какова же, по мнению Больцмана, перспектива развития физической науки?

«Если говорить о грядущих столетиях или тысячелетиях, то я охотно соглашусь с тем, что было бы смелым надеяться, что современная механическая картина сохранится навеки — даже лишь в своих существеннейших чертах.

Поэтому я очень далек от того, чтобы недооценивать попытки отыскать всеобщие уравнения, частными случаями которых являются механические уравнения... Я хочу только противодействовать легкомыслию, которое объявляет старую механическую картину мира преодоленной точкой зрения, не дождавшись, пока в деталях будет выработана иная... легкомыслию, которое даже не представляет себе трудностей создания новой картины мира.

Изложенное выше я написал приблизительно семь лет тому назад. Заключительный абзац представляет, следовательно, требование, выставленное мною семь лет назад (таков возраст рукописи настоящей

¹⁷⁸ *Langevin P.* Sur la théorie de magnetisme — C. r. Acad. sci. P., 1905, vol. 139, p. 1204, Bull. Soc. France Phys., 1906, vol. 4, p. 13–17.

¹⁷⁹ *Meitner L.* — Advancement of science, 1964, vol. 20, N 88, p. 39; Bull. Atomic Scientists, 1964, vol. 11, p. 2.

книги). Я преднамеренно опубликовал все это без изменений. То, чего я ожидал через столетия или даже через тысячелетия, наполовину свершилось в течение семи лет.

Но луч надежды на немеханическое объяснение природы исходил не от энергетики, не от феноменологии, а от атомной теории, фантастические гипотезы которой так же превосходят старую атомную теорию, как ее элементарные образы по своей малости превосходят старые атомы. Излишне говорить о том, что я имею в виду современную электронную теорию. Она, конечно, не стремится объяснить понятие массы и силы, закон инерции из простейшего, легко понимаемого; ее простейшие, основные понятия и законы, наверно, останутся такими же необъяснимыми, как законы механики для механической картины мира. Но преимущество возможности вывести всю механику из других представлений, все равно необходимых для объяснения электромагнетизма, было бы так же велико, как и обратное — механическое объяснение явлений электромагнетизма. Пусть это первая возможность осуществится и исполнится мое требование, выдвинутое семь лет назад»¹⁸⁰.

В начале XX в. в «Annalen der Physik» появилась серия работ А. Эйнштейна, с которыми мог ознакомиться Больцман. Эти работы развивали основные направления молекулярно-кинетической теории теплоты (со ссылками на Больцмана). Перечислим эти статьи Эйнштейна. В 1902 г. появилась статья «Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики»¹⁸¹, в 1903 г. — «Теория основ термодинамики»¹⁸², в 1904 г. — статья «К общей молекулярной теории теплоты»¹⁸³, в 1906 г. опубликована диссертация Эйнштейна «Новое определение размеров молекул»¹⁸⁴ (ранее опубликована в 1905 г. Цюрихским университетом), в 1905 г. — «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты»¹⁸⁵ и, наконец, в 1906 г. — «К теории броуновского движения»¹⁸⁶.

В 1905 г. увидела свет замечательная работа Эйнштейна «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света»¹⁸⁷, которая хотя и не относится прямо к молекулярно-кинетической теории, но как бы распространяет (со всеми необходимыми оговорками) атомистическую концепцию на свет.

¹⁸⁰ Boltzmann L. Vorlesungen über die Principe der Mechanik. Leipzig: J. A. Barth, 1923, Teil 2, § 39.

¹⁸¹ Einstein A. — Ann. Phys., 1902, Bd. 9, S. 417—433.

¹⁸² Einstein A. — Ann. Phys., 1903, Bd. 11, S. 170—187.

¹⁸³ Einstein A. — Ann. Phys., 1904, Bd. 14, S. 351—362.

¹⁸⁴ Einstein A. — Ann. Phys., 1906, Bd. 19, S. 289—306.

¹⁸⁵ Einstein A. — Ann. Phys., 1905, Bd. 17, S. 549—560.

¹⁸⁶ Einstein A. — Ann. Phys., 1906, Bd. 19, S. 371—381.

¹⁸⁷ Einstein A. — Ann. Phys., 1905, Bd. 17, S. 132—148. Все эти статьи перепечатаны в русском переводе в кн.: Эйнштейн А. Собрание научных трудов. М.: Наука, 1966, т. 3, под номерами 3—9.

В 1915 г. Эйнштейн изложил свои взгляды на атомистику, в некотором смысле слова ретроспективные, в статье «Теоретическая атомистика»¹⁸⁸.

Характеризуя значение установленной Больцманом связи вероятности состояния с энтропией, Эйнштейн в 1915 г. пишет: «...замечательная идея Больцмана представляет большую ценность для теоретической физики. . главным образом потому, что она дает эвристический принцип, значение которого выходит далеко за пределы молекулярной механики»¹⁸⁹.

Принципиальное значение имела постановка Эйнштейном задачи о движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц. Эйнштейн говорит, отчетливо формулируя альтернативу: «Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдывается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте»¹⁹⁰.

Эта работа А. Эйнштейна (1905) появилась в свет вместе с двумя его другими основополагающими статьями (специальная теория относительности и кванты света). М. Борн справедливо сказал, что этот том «Annalen der Physik» — одна из замечательных книг во всей научной литературе — «...три статьи Эйнштейна... с различным предметом... каждая является сегодня признанным шедевром, началом новой области физики»¹⁹¹.

Статистическая механика многим ученым казалась недостаточно обоснованной¹⁹², пока не были обнаружены явления, наглядно демонстрирующие ее законы. Таким явлением оказалось броуновское движение, теория которого дана Эйнштейном (как раз в год смерти Л. Больцмана) и Смолуховским¹⁹³. Нельзя не удивляться тому, что этот решающий опыт ускользнул от внимания самого Больцмана.

Именно в 1906 г. М. Смолуховский решил загадку броуновского молекулярного движения одновременно с Эйнштейном и независимо от него «И то, что впервые лишь в годовщину смерти Больцмана созрело такое подтверждение атомистики, которое заставило замолчать всех

¹⁸⁸ Einstein A — In: Die Physik/Red E. Lecher Die Kultur der Gegenwart. Leipzig. Teubner, t 3, Abt 3, Bd 1, 1915, S 251—263 Эйнштейн А — Избранные научные труды, т 3, с 336—352

¹⁸⁹ Эйнштейн А — Собрание научных трудов, т 3, с 350

¹⁹⁰ Einstein A — Ann Phys, 1905, Bd 17, S 549, Эйнштейн А — Собрание научных трудов, т 3, с 108

¹⁹¹ Борн М. Физика в жизни моего поколения М. Изд-во иностр. лит., 1963, с. 172

¹⁹² Эйнштейн восклицает в конце статьи (с 117) «Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре ответить на поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы!»

¹⁹³ Броуновское движение А. Эйнштейн, М. Смолуховский. Сб. статей М., Л.: ОНТИ, 1934

сомневающих и противников,— есть трагическое стечение обстоятельств»¹⁹⁴.

Работами Эйнштейна и Смолуховского, подтвержденными экспериментами многочисленных ученых (Зидентопф, Гуи, Вестгрен, Сведберг и особенно Перрен и его сотрудники)¹⁹⁵, завершилась эра, в течение которой атомы еще могли хоть с каким-то, пусть недостаточным, основанием считаться гипотетическими сущностями. Вместе с тем началась, выражаясь современным языком, безоговорочная капитуляция энергетиков и антиатомистов.

Вот что говорил Э. Мах в 90-х годах XIX в.: Стефан Мейер, ассистент Больцмана, который позднее в течение ряда лет был директором Венского института по исследованию радия, рассказывал: «Когда кто-нибудь из атомистов, которые в то время в Вене считали Больцмана своим вождем, говорил об атомах, Э. Мах обычно прерывал его вопросом: „А Вы видели хоть один атом?“» А вот что Э. Мах говорит в 1911 г.: Стефан Мейер в статье, помещенной в сборник в честь 40-летнего юбилея Венского института по исследованию радия, пишет: «Одним из самых волнующих воспоминаний останется для меня тот случай, когда Мах после демонстрации спинтарископа вместо привычных незначительных упрямых возражений скромно заявил: „Теперь я верю в существование атомов“».

В 1908 г. Оствальд писал: «Изолирование и подсчет числа ионов в газе... а также совпадение законов броуновского движения с требованиями кинетической теории... дают теперь право самому осторожному ученому говорить об экспериментальном подтверждении атомистической теории вещества... Тем самым атомистическая гипотеза поднята на уровень научно обоснованной теории»¹⁹⁶.

Попытки спасти «честь мундира» кажутся жалкими.

В 1921 г. Оствальд писал, довольно сильно извращая подлинную картину своих взглядов конца XIX — начала XX в.: «Мое возражение было, следовательно, не против реального существования атомов и молекул, которые обеими сторонами (т. е. им и Больцманом.— Л. П.) рассматривались как гипотетические, а против научной полезности гипотез»¹⁹⁷. Поражение все равно осталось поражением, и притом без всякого хемингуэевского оттенка.

Антиатомисты ушли в далекое историческое прошлое, и сейчас нам уже трудно понять саму возможность их позиции. А что касается их философских взглядов, то их последователям пришлось переходить ко всевозможным вариациям: неомахизму, логическому позитивизму и т. п.

Важно другое: именно здесь изменилось, или, вернее говоря, начало быстро изменяться, наше понимание таких понятий, как «наглядность»,

¹⁹⁴ Зоммерфельд А. Памяти Мариана Смолуховского. — В кн.: Пути познания в физике. М.: Наука, 1973, с. 150.

¹⁹⁵ Перрен Ж. Атомы. М.: ГИЗ, 1923.

¹⁹⁶ Оствальд В. Основы физической химии. СПб., 1911, с. VII.

¹⁹⁷ Ostwald W. Philosophie der Gegenwart in Selbstdarstellungen. Leipzig. 1921, Bd. 2, S. 17.

«наблюдаемость», «восприимчивость», «определимость» в физическом эксперименте и теории, трансформация которых постепенно происходила уже и ранее с позиций теорий поля.

7 РАЗВИТИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ Л. БОЛЬЦМАН

Статистическая механика представляет собой молекулярную теорию макроскопических свойств термодинамической системы.

Задача статистической механики состоит в выводе всех равновесных свойств макроскопической молекулярной структуры исходя из законов молекулярной динамики. Следовательно, она должна получить не только общие законы термодинамики, но и конкретные термодинамические функции данной системы. Статистическая механика, однако, не описывает приближения системы к состоянию равновесия и ничего не может сказать о том, возможно ли для данной системы состояние равновесия. Статистическая механика только описывает, каким является состояние равновесия конкретной системы; равновесное состояние по своему смыслу просто — оно определяется распределением Максвелла — Больцмана.

Статистическая механика возникла из развитой в XIX в. кинетической теории газов. Собственно говоря, рождение статистической механики можно отнести даже к появившейся в 1857 г. работе Р. Клаузиуса «О природе движения, которое мы называем теплом»¹⁹⁸. Эту работу можно считать и рождением современной физики, так как в ней впервые не в спекулятивной манере вводился в физику микроскопический подход к свойствам макроскопических систем в совокупности с вероятностной точкой зрения на процессы в них.

Как только введен стохастический элемент в классическую механическую систему, она приобретает новые свойства, в первую очередь в отношении необратимости. Введение такого элемента дает необходимые основания прямого и строгого вывода равновесного максвелловского распределения. Это метод равных а priori вероятностей в фазовом пространстве, введенный Больцманом¹⁹⁹. Достаточно предположить, что все возможные распределения кинетической энергии между конечным числом материальных точек равновероятны. Точная формула может быть выведена комбинаторным анализом (либо с помощью конечной геометрии в n -мерном случае), а распределение Максвелла получается весьма просто при переходе к пределу при $N \rightarrow \infty$; не требуется никаких допущений о соударениях молекул или о пути, которым система приближается к равновесию.

Уже в работе²⁰⁰ Больцман делает замечание, которое несколько ме-

¹⁹⁸ *Clausius R.* Über die Art von Bewegungen, welche wir Wärme nennen — *Pogg. Ann.*, 1857, Bd 100, S 253

¹⁹⁹ *Boltzmann L.* — *Wien Ber.*, 1868, Bd 58, S 517, *Wien. Ber.*, 1878, Bd 78, S. 7.
Maxwell J. C. On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in system of material points — *Trans Cambr Phil Soc.*, 1879, vol 12, p 547.

²⁰⁰ См статью «Дальнейшие исследования.» в наст кн

сяцев спустя будет развито им в другой важной работе²⁰¹. Он пишет: «Можно даже рассчитать вероятности различных состояний из отношений числа путей, которым эти распределения могут быть достигнуты, что может привести к интересному методу вычисления термического равновесия».

Эта работа стала кульминацией исследований Больцманом связи вероятности и второго закона термодинамики. Больцман уже допустил, как ранее это сделал Максвелл, что второй закон термодинамики имеет только статистическую верность, однако он еще не был готов утверждать, что этот закон есть прямое выражение законов вероятности, что энтропия состояния измеряет его вероятность и что энтропия возрастает в силу эволюции системы от менее к более вероятному состоянию.

Больцман начинает с любимой им дискретной модели («нереализуемой фикции»)²⁰², которая, тем не менее, позволяет развить существенные идеи и представления.

В то время как прежние исследования молекулярного распределения основывались на изучении того, как оно изменяется во времени в результате молекулярных соударений, здесь Больцман отказывается от кинетического приближения. Он хочет определить вероятность распределения «совершенно независимо от того, как это распределение возникло»²⁰³.

Новый метод — прямой подсчет числа различных способов (микросостояний), которыми данное распределение может быть реализовано. Этот метод позволяет полностью исключить все трудности, связанные с вопросами о механизме столкновений.

Обозначим P_i «меру перестановочности», или число комплексий, для данного распределения.

Строго говоря, Больцман показал, что вероятность состояния W равна отношению P_i для данного распределения к сумме значений P для всех допустимых распределений, таких, что они совместимы с постоянством полного числа частиц

$$\sum_{k=0}^p \omega_k = N \quad (4)$$

и постоянством полной энергии

$$\sum_{k=0}^p n_k \omega_k = E. \quad (5)$$

Наиболее вероятно то распределение, для которого множество $(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_p)$ определяет максимум P при выполнении уравнений (4) и (5).

Воспроизведем кратко (следуя изложению П. и Т. Эренфестов и

²⁰¹ См. статью «О связи между вторым началом...» в наст. кн.

²⁰² И все же это какое-то предчувствие квантовой теории! Дискретность энергии представить труднее, чем атом (а и он тогда еще не утвердился в физике).

²⁰³ См. сноску 201.

М. Каца) ход рассуждения Больцмана. Наряду с Γ -пространством (фазовое пространство всей системы) рассмотрим μ -пространство (фазовое пространство одной частицы). Для атомного газа μ -пространство шестимерно. Разобьем его на ячейки C_n одинакового шестимерного объема $|C|$. Эти ячейки очень малы, но объем их конечен. Такое разбиение представляет собой фундаментальный шаг в проводимом рассуждении. Величина ячеек такова, что, с одной стороны, размер их мал по сравнению с наименьшими макроскопически измеримыми размерами, а, с другой стороны, число изображающих точек, содержащихся в любой из них, велико. Это разбиение, естественное для квантовой статистики, кажется искусственным в классической статистике. Как замечает Уленбек, дело выглядит так, словно Больцман предчувствовал появление дискретных квантовых состояний в μ -пространстве. Тем не менее оно имеет смысл и в классической статистике, так как оно соответствует ограниченности наших макроскопических измерений.

Далее для каждой точки Γ -пространства (т. е. для любого заданного состояния системы) получим последовательность целых чисел — чисел заполнения $n_1, n_2, \dots$ ($\sum_i n_i = N$ — общее число частиц), указывающих, сколько частиц находится в соответствующей ячейке $C_1, C_2, \dots$. Обратно, любой набор чисел n_i , удовлетворяющий условию $\sum_i n_i = N$, определяет множество Z точек в Γ -пространстве, для которых эти числа служат числами заполнения. Объем ($6N$ -мерный) Z очевидно равен

$$Z = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} |C|^N. \quad (6)$$

Пусть ячейки C_i достаточно малы. Пусть ε_i — энергия частицы, попавшей в некоторую точку ячейки C_i (энергией взаимодействия между частицами пренебрегаем). Тогда с большой точностью можно написать

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E, \quad (7)$$

где E — полная энергия системы.

С другой стороны, ячейки должны быть все же таковы, чтобы n_i были достаточно велики.

Больцман использует приближенную формулу Стирлинга для замены $n_i!$, после чего n_i рассматриваются им как непрерывно меняющиеся переменные. Задача сводится к отысканию минимума выражения

$$\sum_i n_i \ln n_i$$

при дополнительных условиях $\sum_i n_i = N$, $\sum_i n_i \varepsilon_i = E$. Ответ:

$$n_i \sim \alpha \exp(-\beta \varepsilon_i), \quad (8)$$

где α и β определяются подстановкой решения (8) в выражения указанных условий.

Отсюда следует ряд выводов, из которых отметим, что если система не находится в состоянии, соответствующем числам заполнения (8), то она почти наверняка попадает в него; если же система уже находится в этом состоянии, то она почти никогда не выйдет из него. Хотя этот результат не является математически строгим, он очень правдоподобен.

С физической точки зрения затруднения, связанные с этим методом, состоят в том, что умалчивается о самом процессе приближения к равновесию (т. е. о том, как, исходя из произвольных n_i , система приходит к равновесным числам заполнения (8)); неясна также его связь с кинетическим уравнением Больцмана. В частности, неизвестно, монотонно ли система приближается к равновесию.

Каждая комплексия²⁰⁴ в дискретной модели имеет равную вероятность, но для газа такое допущение не столь очевидно. Выражение для P , используемое Больцманом

$$P = - \int \dots \int f \ln f dx dy dz dv_x dv_y dv_z + \text{const}, \quad (9)$$

основано на допущении, что равные веса или априорные вероятности приписываются равным объемам в молекулярном фазовом пространстве $\{x, y, z, v_x, v_y, v_z\}$. Если же приписать равные вероятности равным энергетическим интервалам, то получится наиболее вероятное распределение, отличное от максвелл-больцмановского²⁰⁵. Руководящим принципом для выбора правильной весовой функции должна быть, как показал Больцман, теорема Лиувилля.

Хотя выбор $\ln P$ вместо P вызван был причинами вычислительного характера, однако Больцман показал в явном виде, что $\ln P$ соответствует одноатомному равновесному газу²⁰⁶ и что он в основном совпадает с энтропией этого газа, вычисленной по обычным правилам термодинамики²⁰⁷. Эти две функции различаются только масштабным фактором и неопределенной, аддитивной константой. Функция $\ln P$ с точностью до знака есть функция E (будущая H), которая монотонно возрастает вследствие соударений, как показал Больцман в 1872 г.

Допустив, что $\ln P$ может быть строго определен независимо от того, равновесна система или нет, он формулирует следующую общую теорему: «Предположим, что дана произвольная система тел, которая претерпевает произвольное изменение состояния; ни начальное, ни конечное

²⁰⁴ Вместо больцмановского термина «комплексия» в русской литературе предпочитают термин «микросостояние». Что касается числа микросостояний, то для этой величины имеется несколько наименований. Больцман называл ее «Permutabilitätsmass», Планк пользовался термином «термодинамическая вероятность», в нашей литературе главным образом применяется термин «статистический вес».

²⁰⁵ Клейн считает, что Больцман излагает этот ошибочный результат раньше, чем вывести правильный, возможно, для того, чтобы создать своего рода драматический эффект, которым он так восхищался в статьях Максвелла. Это очень вероятно.

²⁰⁶ См. сноску 201.

²⁰⁷ Там же

состояния не являются с необходимостью равновесными. Тогда мера полной перестановочности всех тел будет непрерывно возрастать в течение изменения состояния и может в лучшем случае остаться постоянной до тех пор, пока все тела бесконечно близки к равновесию на всем протяжении изменения состояния (обратимое изменение состояния)»²⁰⁸. Это и есть больцманова формулировка второго закона как перехода от менее к более вероятному состоянию. В дальнейшем она подвергалась многочисленным дискуссиям.

Сам Больцман только в 90-х годах под влиянием новой волны критики вернулся к этим проблемам; между 1877 и 1894 г. он опубликовал только несколько работ, касающихся частных вопросов его статистической интерпретации теории теплоты. Больцман был блестящим преподавателем и, очевидно, приложил много усилий, чтобы добиться стройного изложения, однако изложение его фундаментальных идей не было достаточно ясным для физиков. Одной из причин этого являлось то, что он часто менял свои взгляды, недостаточно информируя об этом читателя. Так, он существенно изменил свое понятие вероятности²⁰⁹. Вначале он рассматривал статистику молекулы, и вопрос состоял в том, какова вероятность для молекулы иметь то или иное свойство, причем ответ определялся функцией распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. В более поздних работах Больцман рассматривал статистику газа как целого. Тогда проблема сводилась к вопросу о том, какова вероятность того, что газ находится в состоянии, характеризуемом некоторым распределением, а ответ определялся мерой перестановочности P . Поэтому даже английские ученые, разрабатывавшие кинетическую теорию, обычно следуя Больцману, не приняли во внимание его статью 1877 г. в своих книгах²¹⁰.

Только П. и Г. Эренфесты внесли ясность в этот вопрос в своей статье в «Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften»²¹¹ в 1911 г. Они показали, что Больцман перешел от рассмотрения в 6-мерном фазовом пространстве (μ -пространство) одной молекулы к рассмотрению в $6N$ -мерном фазовом пространстве (Γ -пространство) всего газа N частиц. Это был переход от теории, основанной на специальных представлениях о соударениях, к теории, придававшей особое значение комбинаторной статистике. Эта теория не требовала анализа проблемы столкновений. Однако, перейдя от μ - к Γ -пространству в 1890-х годах под влиянием критических выступлений Цермело и других авторов, Больцман не добился последовательного и ясного изложения; как отметили Эренфесты, его работы «очень далеки от того, чтобы представлять собой систематическое изложение»²¹². Интересно отметить, что это характерно

²⁰⁸ Там же.

²⁰⁹ Там же.

²¹⁰ *Watson H. W.* A treatise on the kinetic theory of gases 2nd ed. Oxford, 1893, *Burbury S. H.* A treatise on the kinetic theory of gases Cambridge, 1899

²¹¹ *Ehrenfest P., Ehrenfest T.* Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik — Enc. math. Wiss. Leipzig, 1911, Bd 4, *Ehrenfest P.* — Collected papers. Amsterdam, 1959.

²¹² Интересным примером такого изложения являются фундаментальные работы В. Р. Гамильтона по динамике и теории кватернионов. Если сравнить с работами Га-

для многих основополагающих принципиальных работ, в которых впервые формулировались математические выражения новых физических или механических идей.

В 1877 г. в очередной работе²¹³ Больцман назвал функцию $-H^{-1}$ «Permutabilitätsmass» и отождествил ее с точностью до постоянного множителя с энтропией. Больцман выдвинул утверждение, что $\Delta(-H) \geq 0$. Этим утверждением он открыл новый путь построения статистической механики, «свободный от пут традиционного метода кинетической теории и основанный на более общих и строгих принципах теории вероятностей и механики»²¹⁵.

Поразительное согласие между уравнениями классической механики и использованными Больцманом утверждениями теории вероятностей лежит в основе доказательства H -теоремы²¹⁶. Вопрос о том, являются ли сами механические, а также теоретико-вероятностные предпосылки (частотные гипотезы), на которых основано доказательство Больцмана, внутренне непротиворечивыми, подлежит специальному рассмотрению.

милтона и Больцмана изящные работы Максвелла, Клаузиуса, Гиббса и Якоби, то сама собой возникает интереснейшая проблема особенностей творчества гениев науки. См. Клейн Ф. Лекции о развитии математики в XIX столетии. М.; Л.: ОНТИ, ГТТИ, 1937, ч. 1, с. 239; Полак Л. С. Вариационные принципы механики. М.: Физматгиз, 1960, с. 98—227; Вариационные принципы механики/Под ред. Л. С. Полака. М.: Физматгиз, 1959, с. 816—824.

Действительно, и нам многие статьи Больцмана по молекулярно-кинетической теории газов и статистической механике кажутся чрезмерно длинными, полными повторений, зачастую ненужных примеров и неясностей. И тем не менее Больцман был блестящим стилистом. Достаточно раскрыть его «Populäre Schriften» или посмотреть многие статьи по частным проблемам физики, чтобы убедиться в этом. Дело в том, что он с огромным внутренним напряжением создавал новую, непривычную для ученых того времени статистическую концепцию физических законов, новую фундаментальную область физической картины мира — статистическую механику и математический аппарат для формулирования ее законов и решения конкретных задач, выдвигаемых экспериментальными исследованиями. Он как бы строил здание (охватывающее природу от микрокосмоса до Вселенной в целом), план которого, да и сами строительные материалы (язык, понятия, величины, терминология) создавались и видоизменялись в ходе строительства.

²¹³ Boltzmann L.— Wien. Ber., 1877, Bd. 76, S. 373.

²¹⁴ Сам Больцман употреблял обозначение E и не менял его на H до 1895 г.; первый, кто ввел H для обозначения функции в уравнении Больцмана, был, по-видимому, С. Г. Бэрбери (Burbury S. H.— Phil. Mag., 1890, vol. 30, p. 301).

²¹⁵ Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967, с. 67.

²¹⁶ Переход от классической механики к квантовой мало повлиял на статистическую механику. Статистические методы оказались вполне пригодными в условиях квантовомеханического подхода. Квантовая механика сама возникла на основе статистического анализа — квантовая теория излучения абсолютно черного тела М. Планка.

После появления волновой механики многие авторы показали, как ансамбли Гиббса можно с успехом использовать в квантовомеханическом рассмотрении. Можно сказать, что во многих отношениях статистическая механика даже лучше укладывается в рамки квантовой механики, чем классической. Во всяком случае, следует принять, что справедливость законов термодинамики неявным образом покоится на особенностях микроскопического строения материи и на законах квантовой механики, которые управляют микроскопическим миром.

H -теорема может быть истолкована как обобщенный второй закон термодинамики. Если f_m — максвеллово распределение, определяющее термически равновесную систему, то $-H = \int f \ln f$ просто пропорциональна энтропии, и, обобщив это на неравновесные состояния, получим закон возрастания энтропии, так как H убывает (при некоторых предположениях) в результате столкновений между молекулами.

Характер поведения статистической системы молекул газа может быть хорошо иллюстрирован моделью, рассмотренной в одной работе П. и Т. Эренфестов ²¹⁷.

Модель П. и Т. Эренфестов, предложенная ими в 1907 г., весьма поучительна (хотя она является только примером конечной марковской цепи) и представляет большой самостоятельный интерес: $2N$ шаров, пронумерованных от 1 до $2N$, раскладывают по двум ящикам A и B . Затем «случайно» выбирается целое число между 1 и $2N$, и шар с этим номером перекладывают из коробки, где он лежит, в другую. Эта процедура затем повторяется много раз. Предположим для простоты, что сначала все $2N$ шаров находятся в ящике A . Тогда на первом шаге мы обязательно перенесем шар из A в B . На втором шаге мы можем вернуться к начальному состоянию, но вероятность этого равна $(2N)^{-1}$. Если $2N$ очень велико (например, $\sim 10^{23}$), то с подавляющей вероятностью, а именно $1 - (2N)^{-1}$, в коробку B попадет и следующий шар. В действительности, пока n_A (число шаров в A) будет намного больше n_B (число шаров в B), мы будем наблюдать «перетекание» шаров из A в B . Если наше математическое понятие вероятности отражает какую-то реальность, то надо ожидать «почти необратимого» течения в предпочтительном направлении. Нельзя сказать с определенностью, что $n_A(s)$ (число шаров в A после s шагов) всегда убывает, но мы можем с уверенностью ожидать, что в некотором смысле $n_A(s)$ убывает «почти всегда». Этот эксперимент был действительно произведен с сорока шарами. Рассматриваемая модель является чисто статистической, и вероятностный механизм в ней заранее постулируется (случайный выбор числа). Этот вероятностный механизм служит для того, чтобы примирить необратимое поведение с обратимостью во времени и возвращаемостью.

Больцман не изложил систематически основы статистической механики. В его «Лекциях по теории газов», увидевших свет в двух частях в 1897 и 1898 гг., в первой части излагаются подробно кинетическая теория и явления переноса ²¹⁸. Обсуждение H -теоремы занимает всего несколько страниц (в том числе излагается комбинаторный метод Больцмана). Интересно неожиданное и вводящее в заблуждение название соответствующего раздела «Математический смысл величины H » ²¹⁹.

Выход в свет второй части задержался, так как Больцман решил исключить слишком разросшиеся вводные дополнения, в которых рас-

²¹⁷ *Ehrenfest P., Ehrenfest T. Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem — Phys. Ztschr., 1907, Bd. 8, S. 311—314*

²¹⁸ *Больцман Л. Лекции по теории газов, ч. 1*

²¹⁹ Там же, с. 63—72

смащивались проблемы механики, и изложить их в специальной книге, вышедшей в свет в 1897 г.; он характеризовал эту книгу как «лекции по разделам механики, не читаемым в Вене»²²⁰.

Планк уже много лет спустя, в 1943 г., в речи «К истории открытия кванта действия» говорил:

«Среди всех физиков того времени Людвиг Больцман был тем, кто понимал смысл энтропии лучше всех. Он толковал энтропию находящейся в определенном состоянии системы как меру вероятности этого состояния и видел содержание второго начала в том, что при всяком происходящем в природе изменении система переходит в более вероятное состояние. И действительно, ему удалось в его кинетической теории газов определить функцию состояния H , обладающую свойством убывать по величине при всяком изменении состояния системы»²²¹, правда прибегнув к известной «гипотезе о молекулярном беспорядке». Больцман находит (опуская константу)

$$S \sim \ln W. \quad (10)$$

Всегда особое восхищение вызывает открытие связи между величинами, которые а priori кажутся совершенно независимыми. Формула Больцмана связывает (и притом крайне простым соотношением) величину физическую — энтропию (ее численное значение зависит от выбранных единиц) и вероятность (термодинамическую) — величину математическую, определяемую числом способов, которым может быть реализовано данное состояние газа. Коэффициент k , который позднее вводит М. Планк, обеспечивает размерность, но именно связь между величинами разной природы S и W составляет оригинальность и интерес этой формулы²²².

Вот краткое изложение изящного вывода Планка формулы (10), который впервые появился в 1906 г.²²³. Предположим, что связь S и W существует, $S = F(W)$, и надо найти вид функции F . Пусть система с энтропией S состоит из двух независимых подсистем с S_1 и S_2 . Поскольку они независимы, то надлежащим образом вычисленная вероятность состояния всей системы $W = W_1 W_2$ ²²⁴, причем очевидно, что и $S_1 = F(W_1)$,

²²⁰ Boltzmann L. Vorlesungen über die Principe der Mechanik. Leipzig: J. A. Barth, 1897, Teil I, S. 111.

²²¹ Планк М. Избранные труды. М.: Наука, 1975, с. 439.

²²² К главе об энтропии в книге М. Г. Мейер и Дж. Мейер «Статистическая механика» имеется эпиграф: «What never? No never! What never? Well, hardly never!» (приблизительный перевод звучит так: «Этого никогда не бывает? — Никогда! — Совсем никогда? — Ну, вряд ли когда-нибудь»). Как замечает М. Кац: «Эта самая образная и лаконичная формулировка, в которую известные авторы оперетт Гильберт и Сюлливан облекли второй закон термодинамики в его статистическом варианте, поистине великолепна» (Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965, с. 97).

²²³ Планк М. Теория теплового излучения. М.; Л.: ОНТИ, 1935, с. 111.

²²⁴ Условие, что обе подсистемы, из которых состоит рассматриваемая, являются совершенно независимыми друг от друга, существенно для справедливости выражения

$$W = W_1 W_2$$

для вероятности. Это условие существенно также и для аддитивности энтропии, на

и $S_2 = F(W_2)$. Поскольку энтропия аддитивна, то $S = S_1 + S_2$, и, следовательно, $F(W_1 W_2) = F(W_1) + F(W_2)$. Дифференцируя это уравнение по W_1 при постоянном W_2 и полученное уравнение по W_2 (при постоянном W_1), получим

$$\frac{\partial F(W_1 W_2)}{\partial W_1} + W_1 W_2 \left(\frac{\partial^2 F(W_1 W_2)}{\partial W_1 \partial W_2} \right) = 0$$

или

$$\frac{\partial F(W)}{\partial W_1} + W \frac{\partial^2 F(W)}{\partial W_1 \partial W_2} = 0.$$

Общий интеграл этого дифференциального уравнения второго порядка

$$F(W) = k \ln W + \text{const},$$

где k и const — некоторые произвольные постоянные. Для того чтобы выполнялось соотношение $W = W_1 W_2$, const должна быть равна нулю. Тогда можно записать, так как $S = F(W)$,

$$S = k \ln W^{225}. \quad (11)$$

У Больцмана множителя k не было, а S была определена только с точностью до некоторой аддитивной постоянной, Планк же приписывает S совершенно определенную абсолютную величину. Этот шаг «...приводит с необходимостью к „квантовой гипотезе“ и отсюда, с одной стороны, — для лучистой теплоты — к определенному закону распределения энергии черного излучения, с другой стороны, — для теплоты тел — к тепловой теореме Нернста»²²⁸.

Отметим, что k является универсальной постоянной. «Если соотношение (11) действительно должно иметь общее значение, то, так как энтропия есть аддитивная величина, а вероятность — мультипликативная, постоянная k должна быть универсальной величиной, зависящей только от выбора единиц измерения. Ее нередко, по понятным причинам, называют постоянной Больцмана. К этому, конечно, надо заметить, что Больцман эту постоянную никогда не вводил и, как мне известно, вообще не думал интересоваться ее численным значением»²²⁷.

Надо заметить, что до середины 90-х годов Планк не уделял сколько-нибудь внимания больцмановской трактовке второго начала. Что касается его ассистента Цермело, то он откровенно сообщает в своей

что впервые указал Лауэ для случая оптически когерентных лучей (*Laue M.* — *Ann. Phys.*, 1906, Bd 20, S. 365)

²²⁵ Принцип Больцмана $S = k \ln W$ получил квантовомеханическую формулировку в 1927 г. в работе Джона фон Неймана

$$S(\rho) = k S_p(\rho \ln \rho), \quad (12)$$

где состояние системы описывается матрицей плотности ρ . Энтропия поэтому не является наблюдаемой квантовомеханической величиной, но представляет собой, как показывает уравнение (12), величину типа волновой функции системы (*Neumann J. von* — *Gotting Nachr.*, 1927, S. 273)

²²⁶ См сноску 223

²²⁷ Планк М. К истории открытия кванта действия — Избранные труды. М.: Наука, 1975, с. 440

статье, содержащей ответ на критику Больцманом парадокса возврата, что он не знал больцмановских «исследований по теории газов», когда готовил свою первую работу (*Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge*.—*Ann. Phys.*, 1896, Bd. 59, S. 793—801). Многие другие физики-теоретики были в таком же положении; так, например, Планк в письме Л. Гретцу (Leo Graetz) от 23 мая 1897 г. замечает: «Я часто и весьма основательно обсуждал эти вопросы с моим ассистентом Цермело; с другой стороны, во всем Берлине вряд ли бы нашелся хоть один ученый, который имел бы реальный живой интерес к этим вопросам, особенно после того, как Вилли Вин покинул Берлин (в 1896 г.), уехав в Аахен»²²⁸.

Несмотря на столкновения, которые имел Больцман с М. Планком ранее, Больцман немедленно выразил свое согласие с его работой 1900 г. о распределении энергии излучения абсолютно черного тела в зависимости от частоты, знаменовавшей возникновение квантовой теории. Об этом сказал М. Планк в своей нобелевской лекции «Возникновение и постепенное развитие теории квант»: «После испытанных разочарований мне доставило особенное удовлетворение, что Людвиг Больцман выразил свой интерес и принципиальное согласие с выбранным мной ходом мыслей в письме, которым он ответил на присылку моей статьи»²²⁹.

Больцман впервые указал, что при статистическом подходе энтропия является мерой неупорядоченности (закон возрастания энтропии — закон возрастания неупорядоченности). Для систем, замкнутых для массообмена, однако способных обмениваться с внешней средой энергией при заданной температуре, надо лишь заменить энтропию S свободной энергией $F = E - TS$, где E — энергия системы. При равновесии свободная энергия достигает минимального значения.

Структура уравнения для F отражает конкуренцию между E и S . При низких температурах второй член пренебрежимо мал по сравнению с первым, и при достижении минимума F возникают структуры, соответствующие минимальной энергии. Энтропия при этом, вообще говоря, тоже мала. Однако с ростом T структура системы изменяется в сторону все более возрастающей роли энтропии. Эти предсказания подтверждаются экспериментально. В самом деле, при низких температурах вещество находится в твердом состоянии с упорядоченной структурой и низкой энтропией, а при более высоких T наблюдаются газообразные состояния с высокой энтропией. Таким образом, равновесные структуры подчиняются больцмановскому принципу упорядоченности (его можно также выразить посредством канонического распределения, используемого в равновесной статистической механике)²³⁰.

²²⁸ Оригинал этого письма хранится в Мюнхене, большие фрагменты из него опубликованы впервые Гансом Кангро в его книге (*Kangro H. Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes*. Wiesbaden, 1970, S. 128—130).

²²⁹ Планк М. Избранные труды. М.: Наука, 1975, с. 607; Сб. Макс Планк. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 38.

²³⁰ Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.

К диссипативным же структурам принцип упорядоченности неприменим²³¹.

Лошмидт²³² и Цермело²³³ убедительно показали, что в своей первоначальной (абсолютной) форме H -теорема не является справедливой. Возражение Лошмидта²³⁴ состояло в том, что H -теорема противоречит ньютоновской механике, а возражение Цермело в том, что эта теорема очевидно противоречит теореме возврата Пуанкаре. На эти возражения Больцман ответил, что H -функция убывает, так сказать, не динамически, а статистически. Иначе говоря, неравновесный газ с подавляющей вероятностью стремится к тепловому равновесию, а когда состояние равновесия достигнуто, газ и в дальнейшем будет почти всегда находиться в этом состоянии.

Ввиду этого в своих последующих работах Больцман тщательно подчеркивал статистический смысл H -теоремы как утверждения о наиболее вероятном поведении системы. П. и Т. Эренфесты дали прекрасный анализ возражений Лошмидта и Цермело в большой статье²³⁵; хороший обзор проблемы содержится в книге и статьях Тер Хаара²³⁶.

Больцман пытался также доказать, что среднее по времени за бесконечный промежуток времени от функции координат и скоростей, которые полностью определяют фазу или физическое состояние системы, должно быть равно значению этой функции в равновесии. В самом деле, если H -теорема верна, то отсюда следует, что любое неравновесное состояние перейдет в равновесное, которое будет существовать вечно; тогда среднее от упомянутой функции за бесконечный промежуток времени даст нам значение этой функции в равновесии.

Для доказательства совпадения усредненного поведения системы и поведения в равновесии необходимо вычислить средние по времени; при этом встречаются серьезные трудности. Больцман пытался их преодолеть, предположив, что большинство физических систем эргодические²³⁷.

Больцман, так же как Цермело, признавал тот факт, что безоговорочное возрастание энтропии ($-H$) в применении к изолированной газовой модели исключает квазипериодическое поведение такой модели. Несомненно, что метод доказательства этого, который применил Цермело, представляет собой большой шаг вперед в кинетическом обосновании термодинамики²³⁸.

Сформулируем теорему Пуанкаре. Система, имеющая конечную энер-

²³¹ Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах М. Мир, 1979, с. 14

²³² Loschmidt J — Wien. Ber., 1876, Bd 73, S. 139, 1877, Bd 75, S. 67.

²³³ Zermelo E — Ann Phys., 1896, Bd 57, S. 485

²³⁴ Bernhardt H. Der Umkehrreinwand gegen das H -Theorem und Boltzmanns statistische Deutung der Entropie — NTM, Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften Technik und Medizin Leipzig Teubner, 1972, H. 10, S. 35—44

²³⁵ Ehrenfest P., Afanasjeva-Ehrenfest T — In Ehrenfest P. Collected papers Amsterdam, 1959, p. 213—302

²³⁶ Ter Haar D. Elements of statistical mechanics N. Y., 1954, УФН, 1956, 59, с. 619, 1956, т. 60, N 1, с. 3

²³⁷ Boltzmann L — J. Math., 1887, Bd 100, S. 201

²³⁸ Ehrenfest P., Ehrenfest T — Phys. Ztschr., 1907, Bd 8, S. 311

гию и заключенная в ограниченный объем, через достаточно большой промежуток времени возвращается в сколь угодно малую окрестность почти любого заданного начального состояния. Под словами «почти любое состояние» подразумевается любое состояние, за исключением множества состояний меры нуль. Под окрестностью состояния понимается его окрестность в Γ -пространстве системы ²³⁹.

М. Планк заметил, что «при выводе своей H -теоремы Больцман совершенно не обращал внимания на тот факт, что величина H в некоторые моменты может также и возрастать. Один мой талантливый ученик Э. Цермело подчеркнул обусловленную этим нестрогость обоснования теоремы. В самом деле, в вычислениях Больцмана отсутствует упоминание о допущении молекулярного беспорядка, необходимом для справедливости его теоремы. По-видимому, он считал это чем-то само собой разумеющимся. Во всяком случае, он ответил молодому Цермело с большой остротой, которая отчасти задела также и меня, так как работа Цермело появилась с моего одобрения. Так вышло, что всю жизнь, как при последующих встречах, так и в своих публикациях и в нашей частной переписке, Больцман сохранял со мной раздраженный тон, и лишь в последние годы его жизни, когда я рассказал ему об атомистическом обосновании своего закона излучения, этот тон уступил место дружескому согласию» ²⁴⁰.

Больцман, признавая правильность теоремы Пуанкаре, на которой основывал свои критические замечания Цермело ²⁴¹, указывает на ошибочное применение им этой теоремы. Больцман показывает, что природа H -кривой ($S = \Phi(t)$), которая выводится из кинетической теории, такова, что если начальное состояние системы сильно отклоняется от максвелловского распределения, то она стремится к нему с чрезвычайно большой вероятностью и отклоняется от него в конце концов за огромное время только на бесконечно малую величину. Конечно, замечает Больцман, если ждать достаточно долго, то начальное состояние, возможно, возникнет вновь, но ждать этого надо так долго, что нет возможности когда-либо наблюдать это.

Тот факт, что исключения из этого никогда не наблюдаются, не доказывает неправильности статистической точки зрения, так как теория показывает, что вероятность этих исключений практически равна нулю, если число молекул достаточно велико. В самом деле, время возвращения чрезвычайно быстро растет с числом частиц N в газе.

N	5	10	100	10^5	10^{19}
τ , с	32	1024	10^{32}	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{19}$

²³⁹ Пуанкаре и Цермело при всей их заботе о математической строгости не смогли подняться до уровня современной математики. Их доказательства были несовершенными (недостаточными), поскольку они не владели точным понятием «меры» множества точек, введенным Лебегом в 1902 г. и использованным К. Каратеодори в 1918 г. для доказательства теоремы возврата (*Lebesgue H.*— *Annali Math. pura e appl.*, 1902, vol. 6, p. 231; *Carathéodory C.*— *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, 1919, S. 579).

²⁴⁰ Планк М. Научная автобиография.— Избранные труды. М.: Наука, 1975, с. 656.

²⁴¹ См. статью Э. Цермело «Об одной теореме динамики и о механической теории теплоты» в наст. кн.

Хотя Цермело отдал много сил нападкам на Больцмана, у него все же нашлось достаточно времени, чтобы написать рецензию и на «Основания статистической механики» Гиббса, явно принижающую значение этой книги, которую сам же Цермело перевел на немецкий язык.

Больцман явно переоценивал могущество своих соперников. Его идеи были подхвачены Лоренцем, Эйнштейном, Ланжевеном, Смолуховским и другими, которые смогли придумать модели, где прекрасно уживались динамические и статистические черты.

Дискуссия, связанная с *H*-теоремой, оказалась весьма продуктивной для выяснения основ статистической механики и второго начала термодинамики. Окончательный вывод: энтропия будет возрастать с подавляющей вероятностью, хотя возможно и ее убывание (флуктуации)²⁴².

Это показывает, насколько «тесно связаны второй закон термодинамики и теория вероятностей»²⁴³.

Теорема Лиувилля²⁴⁴ имеет фундаментальное значение и явно или неявно используется во многих доказательствах классической статистической механики. Особую роль играет она в статистической теории неравновесных процессов. Впервые применил ее в статистической механике Больцман, в исследованиях которого эта теорема играет существенную и даже основную роль (она играет важную роль также и в исследованиях Якоби)²⁴⁵.

Фундаментальная теорема Лиувилля управляет временным поведением (эволюцией) ансамблей. Она позволяет рассмотреть условия статистического равновесия и обоснованно ввести основное допущение классической статистики: гипотезу равных а priori вероятностей для различных классических состояний, определенных равными объемами в фазовом пространстве исследуемой системы.

Надо отметить замечательную интуицию Больцмана в выборе теоремы Лиувилля как основы статистической механики, связывающей классическую механику с движением несжимаемого потока плотности вероятности. Конечно, в этом ему помогло великолепное знание основных принципов механики (см. его книгу и попытки механического объяснения второго закона термодинамики с помощью вариационных принципов). Его подход действительно поражает своей общностью и полнотой, несмотря на многие трудности и неясности, естественные на начальной стадии возникновения статистической механики, описывающей поведение ансамбля частиц.

Ансамблем принято называть совокупность большого числа систем, каждая из которых имеет ту же структуру, что и исследуемая система. Распределение систем ансамбля по всем возможным макроскопически

²⁴² Вот собственные слова Больцмана: «Теория вероятностей учит нас, что любое молекулярное распределение независимо от того, насколько оно неоднородно, даже если оно в высшей степени невероятно, не является еще абсолютно невозможным».

²⁴³ См с 190—235 наст кн

²⁴⁴ *Liouville J* — Liouville J, 1838, vol 3, p 432

²⁴⁵ *Jacobi K Vorlesungen uber Dynamik* В, 1866, S 93, рус пер Якоби К Лекции по динамике М, Л Гостехтеориздат, 1936

эквивалентным различным микросостояниям определяется функцией распределения, характеризующей ансамбль. Итак, ансамбль — это совокупность идентичных систем; каждая система имеет представляющую точку в Γ -пространстве. Число таких идентичных систем достаточно велико, так что можно ввести плотность $\rho(q, p, t)$ точек системы в Γ -пространстве. Функция ρ удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\partial\rho/\partial t = [\rho, H], \quad (13)$$

где H — гамильтониан системы. Функции ρ и N — частичная функция распределения f_N (f_N представляет вероятность нахождения системы с каноническими координатами q_N и p_N в состоянии $dq_1, \dots, dp_N$ около фазовой точки $(q_1, \dots, p_N)$ в момент времени t) — отличаются только постоянной нормировки

$$f_N = \rho / \int \rho dp dq,$$

так что f_N также удовлетворяет уравнению Лиувилля²⁴⁶.

В равновесной статистической механике $\partial\rho/\partial t = 0$, и отыскивается решение уравнения

$$[\rho, H] = 0. \quad (14)$$

Теорему Лиувилля можно записать еще так:

$$df/dt = 0 \quad (13a)$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -[f, H], \quad (13b)$$

где

$$H = E_{кин}(p, q) + U(q), \quad f = f(p, q; t)$$

— функция распределения, сумма в правой части (13б) — скобка Пуассона (для f и H).

Согласно (13) при движении вдоль траектории плотность вероятности ρ остается постоянной; другими словами, «вероятностный флюид», заполняющий фазовое пространство, является несжимаемым. Можно показать, что, несмотря на изменение формы элемента объема при движении через фазовое пространство, объем его остается постоянным. Математически этот факт выражается в том, что якобиан преобразования²⁴⁷ от переменных $p^{(0)}, q^{(0)}$ к переменным p, q

$$p = p(q_0, p_0, t), \quad q = q(q_0, p_0, t), \quad (15)$$

²⁴⁶ И. Пригожин отметил, что уравнение Лиувилля удивительно похоже на уравнение Шредингера, и воспользовался этим, чтобы дать новый метод его решения.

²⁴⁷ В конце XIX в. теория динамических преобразований находилась в зените своего развития. Основы этой теории были заложены Лагранжем в 1788 г. и Гамильтоном в 1833—1834 гг., а ее дальнейшее развитие связано с работами Максвелла (1859), С. Ли (1877), А. Пуанкаре (1890). Почти на рубеже двух столетий эта фундаментальная концепция дала начало новой науке — (неравновесной) статистической механике, опиравшейся на явления необратимости и концепцию ансамбля (Больцман, 1871; Максвелл, 1879; Эйнштейн, 1902) (см. Полак Л. С. Вариационные принципы механики, их развитие и применение в физике. М.: Физматгиз, 1960).

где p_0, q_0 — координаты фазовой точки в начальный момент времени, должен быть равен

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p^{(0)}, q^{(0)})} = 1.$$

Если задан $H(p, q)$ и вид функции f в момент t_0 , то уравнение (13) может быть в принципе проинтегрировано начиная от f_0 , в результате чего мы получим значения f в любой точке p, q в любой момент времени t .

Строго теорема Лиувилля может быть сформулирована следующим образом. Пусть M — любое измеримое (по Лебегу) множество точек фазового Γ -пространства данной механической системы. В естественном движении этого пространства множество M через промежуток времени t переходит в некоторое другое множество M_t . Тогда мера множества M_t совпадает при любом t с мерой множества M , или, другими словами, мера измеримых множеств является инвариантом естественного движения Γ -пространства ²⁴⁸.

Больцман ввел ансамбли различного вида (он применял термин *Inbegriff*). Ансамбль механических систем, имеющих одну и ту же энергию, но различные значения координат, определенные некоторой функцией распределения, Больцман назвал «эргодой» ²⁴⁹. Современный термин для этого понятия (следуя Гиббсу) — микроканонический ансамбль. Единичную систему, которая проходит через все состояния, совместимые с заданной определенной энергией, Больцман назвал «изодической», но в настоящее время (следуя П. Эренфесту) мы называем ее эргодической.

Больцман впервые ввел термин «эргода» в 1884 г. ²⁵⁰, относя этот термин не к одной системе, которая проходит через каждую точку энергетической поверхности, но скорее к ансамблю систем, имеющих некоторое распределение в фазовом пространстве, которое он назвал эргодическим. Первое детальное обсуждение эргодических систем Больцман выполнил в работе, опубликованной в 1871 г. ²⁵¹. Он рассмотрел движение материальной точки в плоскости под действием силы притяжения с

²⁴⁸ Хинчин А. Я. Математические основания статистической механики М., Л. Гостехтеоретиздат, 1943, § 4

²⁴⁹ Термин «эргодический», введенный Больцманом, происходит от греческих слов *έργος* (от этого слова образовано и слово «энергия») и *οδός* — путь. Больцман употреблял термин «эргода» не в его современном смысле, а для обозначения пути на энергетической поверхности. Однако уже сам Больцман, по сути дела, пользовался концепцией, которую мы сейчас называем «квазиэргодической гипотезой».

Старая эргодическая гипотеза, утверждающая, что фазовая точка проходит через каждую точку на энергетической поверхности, является, конечно, ошибочной, так как фазовая траектория может пересечь $(2N-2)$ -мерное «поперечное сечение» $(2N-1)$ -мерной поверхности самое большее счетное число раз, в то время как число точек в этом поперечном сечении несчетно.

²⁵⁰ Boltzmann L. Über die Eigenschaften monocyclischen und anderer damit verwandter Systeme — Wien Ber., 1884, Bd 98, S 68

²⁵¹ См с 125—189 наст. кн.

потенциалом $\frac{1}{2}(ax^2 + by^2)$, т. е. сложное гармоническое движение, которое имеет своим результатом фигуры Лиссажу²⁵².

Эргодическая гипотеза, иногда на самом деле выступавшая как квазиэргодическая гипотеза, была предметом дискуссии, в которой приняли участие В. Кельвин, Стони, Релей, Бэрбери, Эйнштейн и другие в период 1890—1905 гг.²⁵³ Сам Больцман, по-видимому, забросил эргодическую гипотезу в период с 1890 по 1905 г. Во всяком случае, он даже не упоминает ее в «Лекциях по теории газов» (1896—1898), где он начинает просто с предположения о беспорядочном характере молекулярного движения.

Заметим, что ранее в работе²⁵⁴ Больцман отметил, что между его методом и методом Максвелла существует различие, состоящее в том, что он определяет вероятность состояния временем, в течение которого система находилась в этом состоянии в среднем, а Максвелл рассматривает бесчисленное количество систем, построенных подобным образом со всеми возможными начальными условиями. Эргодическая теорема утверждает, что

$$\langle C_{\text{ср. по времени}} \rangle = \bar{C}_{\text{фазовое среднее}}. \quad (16)$$

Больцман предположил, что фазовая траектория за время движения проходит через любую точку эргодической поверхности, что, как он считал, доказывает равенство (16). Но такое предположение не может быть верным просто потому, что, как мы уже отмечали, множество ∞^1 не может покрыть множество ∞^{2N-1} . Поэтому первоначальное предположение Больцмана, которое было названо эргодической гипотезой, было заменено другим предположением — квазиэргодической гипотезой, согласно которой фазовая траектория проходит в любой окрестности любой точки на эргодической поверхности. Предположение, высказанное физиками в последнем десятилетии XIX в., было доказано лишь в 30-х годах XX в. математиками, а именно Биркгофом, Дж. Нейманом и Купманом. В дальнейшем теория была уточнена Хопфом, Окстоби, Уламом и другими²⁵⁵.

²⁵² *Lissajous J.*— *Ann. Chem.*, 1857, Bd. 51, S. 147. Фигуры Лиссажу были впервые изучены Н. Боудитчем (*N. Bowditch.*) в 1815 г. (*Mém. Amer. Acad. Arts and Sci. Boston*, 1815, vol. 3, p. 413).

²⁵³ *Kelwin W.* On some test cases for the Maxwell-Boltzmann doctrine regarding distribution of energy.— *Proc. Roy. Soc.* 1891, vol. 50, p. 79; *Nature*, 1891, vol. 44, p. 355. *Kelwin W.* Baltimore Lectures, Appendix B (added in 1890). *Stoney G. J.* On the kinetic theory of gas regarded as illustrating nature.— *Phil. Mag.*, Ser. 5, 1895, vol. 40, p. 362. *Rayleigh J. W. S.* Remarks on Maxwell's investigation respecting Boltzmann's theorem.— *Phil. Mag.*, Ser. 5, 1892, vol. 33, p. 356. *Rayleigh J. W. S.* The law of partition of Energy.— *Phil. Mag.*, Ser. 5, 1900, vol. 49, p. 98. *Burbury S. H.* On the law of partition of Energy.— *Phil. Mag.*, Ser. 5, 1900, vol. 50, p. 584. *Einstein A.* Kinetische Theorie des Wärmegleichgewicht und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.— *Ann. Phys.*, Ser. 4, 1902, Bd. 9, S. 417.

²⁵⁴ См. статью «О доказательстве максвелловского закона распределения скоростей молекул газа» в наст. кн.

²⁵⁵ К сожалению, найденные уже в 80—90-х годах XIX в. П. Л. Чебышевым и А. А. Марковым законы теории вероятностей, в том числе предельные теоремы, оста-

В связи с этой гипотезой возникают интересные физические, математические и исторические вопросы: 1) всегда ли она правильна? 2) необходима ли она или/и достаточна для справедливости теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы? 3) если она неправильна, то можно ли вместо нее использовать более слабое утверждение, именуемое «квазиэргодической гипотезой»? 4) считали ли Максвелл и Больцман эргодическую гипотезу всегда и везде верной?²⁵⁶

В настоящее время можно считать доказанным только отрицательный ответ на первый вопрос.

В статье 1892 г.²⁵⁷ Больцман вводит утверждение, что все возможные совокупности значений x, y, z , которые совместимы с уравнением живых сил, достигаются с любой требуемой степенью приближения, предполагая, что движение продолжается достаточно долгое время T . Это есть, строго говоря, квазиэргодическая гипотеза.

В той же статье 1892 г.²⁵⁸ Больцман двумя параграфами далее пишет: «В течение некоторого интервала времени T точка, характеризующая состояние, занимает все положения на конечном цилиндре». Это есть, конечно, уже эргодическая гипотеза, так как он опустил без всякого объяснения определение «приближение».

Такая несообразность заставляет думать, что Больцман иначе понимал утверждение о прохождении системы через все возможные состояния с данной энергией, чем это понимаем мы, когда говорим, что траектория проходит через каждую точку поверхности энергии. Как справедливо отмечают Дюга²⁵⁹, Клейн²⁶⁰ и, следуя за ними, Браш²⁶¹, Больцман был решительный «финитист» — он отрицал все соображения, основанные на актуальной бесконечности, и рассматривал бесконечную совокупность только как предел ансамбля индивидуальностей, число которых очень велико, но конечно.

М. Клейн²⁶² указывает, что ход рассуждений Больцмана, основанный на «конечном количестве энергии (quantum)», которое в конце концов стремится к нулю, сходен с методом Планка, который привел в конечном счете к открытию того, что наилучший закон распределения энергии для излучения может быть получен, если принять ϵ конечным.

лись, по-видимому, неизвестными западноевропейским физикам, развивавшим статистическую механику

²⁵⁶ Необходимость постановки первых трех вопросов очевидна, а четвертый почти в такой форме сформулирован в статье *Brush S Foundations of statistical mechanics, 1845—1915 - Arch Hist Exact Sci, 1967, vol 4, N 3, p 168*

²⁵⁷ См с 290—301 наст кн

²⁵⁸ Там же

²⁵⁹ *Dugas R La théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes Neuchâtel Griffon, 1959*

²⁶⁰ *Klein M J Max Planck and beginning of the quantum theory — Arch Hist Exact Sci, 1962, vol 1, p 459*

²⁶¹ *Brush S G Foundations of statistical mechanics, 1845—1915 Arch Hist Exact Sci, 1967, vol 4, N 3, p 146*

²⁶² *Klein M Op cit*

Больцман, как кажется естественным предположить, не различал траекторию, проходящую через каждую точку, от траектории, проходящей только произвольно близко к каждой точке. Впрочем, этого не различал в то время и А. Пуанкаре²⁶³.

Впервые различие между эргодической и квазиэргодической гипотезой было рассмотрено в статье П. Герца в 1910 г.²⁶⁴ Он указывает на сходство траектории состояний, проходящей почти через все точки поверхности, и кривой Пеано, проходящей точно через каждую точку поверхности.

Так формировалась новая наука: статистическая механика. Понимая всю важность этого научного события, Больцман еще в 1904 г. говорил:

«Так как дифференциальные уравнения механики не содержат в себе ничего аналогичного второму началу термодинамики, то представить себе механически его можно с помощью допущений относительно начальных условий... Мы должны принять во внимание то, что предполагали для объяснения кажущихся непрерывными тел, а именно, что из каждого сорта атомов или общих механических индивидуумов чрезвычайно большое число должно находиться в самых разнообразных положениях. Для математической обработки этого предположения была создана особая наука, имеющая своей целью не исследование движений единой механической системы, но нахождение свойств целого комплекса многочисленных механических систем, исходящих из самых разнообразных состояний. Честь систематизировать эту науку... дать ей характерное имя принадлежит одному из величайших американских ученых, быть может, величайшему в области абстрактного мышления и теоретического исследования — Вилларду Гиббсу. Он назвал эту науку статистической механикой»²⁶⁵.

В заключение сделаем, следуя за Тер Хааром²⁶⁶, несколько кратких замечаний о некоторых общих аспектах второго закона термодинамики и его месте в статистической механике:

1. Во всех практических приложениях энтропия возрастает, что может объясняться двумя причинами: во-первых, вероятность возрастания энтропии, значение которой в некоторый момент времени, меньше равновесного, подавляюще велика по сравнению с вероятностью ее уменьшения; во-вторых, наши наблюдения всегда таковы, что, начав с некоторой заданной ситуации, мы наблюдаем дальнейшие состояния, а не можем наблюдать систему в предшествовавшие моменты времени. Это связано с нашей памятью о прошлом, т. е. знанием о том, что

²⁶³ *Poincaré H.* Sur la théorie cinétique des gaz.— *Rev. Gen. Sci.*, 1894, vol. 5, p. 513.

²⁶⁴ *Hertz P.* Über die mechanische Grundlagen der Thermodynamik.— *Ann. Phys.*, Ser. 4, 1910, Bd. 33, S. 225, 537.

²⁶⁵ *Boltzmann L.* Über statistische Mechanik.— *Populäre Schriften*, S. 360—361; рус. пер.: *Больцман Людвиг.* Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 177; *Больцман Л.* Очерки методологии физики. М.: Изд. Тимирязев. ин-та, 1929, с. 130—131.

²⁶⁶ *Тер Хаар Д.*— *УФН*, 1956, т. 59, вып. 4, с. 619; 1956, т. 60, вып. 1, с. 3; *Foundation of statistical mechanics.*— *Rev. Mod. Phys.*, 1955, vol. 27, S. 289.

происходило, но не о том, что произойдет. В этом смысле необратимость второго начала психологически весьма обоснованна.

2. В настоящее время все наблюдения явлений во Вселенной совместимы с представлением о ее развитии как целого из некоторого возможного, хотя и статистически (термодинамически) неправдоподобного состояния (космологические идеи о более или менее сингулярном состоянии $\sim 5 \div 10 \cdot 10^9$ лет тому назад). Однако и предположение, сделанное Больцманом²⁶⁷, о развитии нашего мира из менее вероятного в более вероятное состояние не противоречит представлению о Вселенной, которая как целое находится в термодинамически равновесном состоянии (концепция гигантских флуктуаций)²⁶⁸. Концепции Больцмана, безусловно, нельзя отказать в грандиозности.

Вряд ли сегодня этот вопрос может быть решен; с точки зрения статистической механики, по существу, необходимо исследовать сложную проблему — о возможности теплового равновесия в незамкнутой системе, какой, по-видимому, является наша Вселенная.

Фантазия как-то предшествует научному знанию, которое в свою очередь позволяет создавать фантазии новых типов. На этой стадии психология — оптимизм или пессимизм — играет особенно важную роль. В концепции Больцмана психологически есть какая-то нота непреходящей печали.

Космологическую концепцию Больцмана развивал в нескольких работах Я. П. Терлецкий²⁶⁹. Возражениями против концепции Больцмана являются: 1) отсутствие абсолютной направленности времени; 2) ничтожно малая вероятность рассматриваемых Больцманом гигантских флуктуаций.

По поводу первого возражения можно заметить, что для Больцмана (превосходного знатока классической философии) это был лишь возврат к представлениям античных авторов (в частности, творцов мифов и историков) о периодическом (циклическом) течении времени и извечной повторяемости эпох бытия (в частности, бытия человека — «золотой век» позади, но может еще и быть), а «стрелу времени», по существу говоря, ввела в обиход лишь христианская теология.

С позиций несколько своеобразно сформулированной теоремы возврата Пуанкаре критиковал космологическую концепцию Больцмана Э. Борель²⁷⁰, который, принимая концепцию эволюции Вселенной ко все более вероятным состояниям, в то же время считал, что этот закон не обязательно ведет к смерти Вселенной. В общем научно обоснованный ответ на эту космологическую проблему пока отсутствует.

²⁶⁷ См. отрывок из «Лекций по теории газов» в наст. кн

²⁶⁸ Wehrle Ph L'Univers aléatoire Neuchâtel Griffon, 1956

²⁶⁹ Терлецкий Я П Космологическая концепция Больцмана, ее значение и дальнейшее развитие — В кн История и методология естественных наук, вып II, Физика. М Изд МГУ, 1963, с 114—120

²⁷⁰ Borel E Le Hasard P, 1918, § 68, рус пер Борель Э Случай М: Гостехтеоретиздат, 1923

**8. РАЗВИТИЕ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ, ОБОСНОВАНИЯ
И МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА
В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XX В.
НОВЫЕ НАУКИ, ВОЗНИКШИЕ В СВЯЗИ
СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКОЙ БОЛЬЦМАНА — ГИББСА**

Развитие эргодической гипотезы

Рассмотрим кратко развитие совокупности проблем, связанных с эргодической гипотезой, квазиэргодической гипотезой, эргодической теорией и теоремой в первой половине XX в.²⁷¹

В течение первой половины XX в. были получены следующие результаты: 1) доказательство невозможности существования эргодических систем, 2) теорема Биркгофа, 3) применение меры Лебега и понятия о метрической неразложимости, 4) анализ формулировки эргодической теоремы.

Напомним, что в понимании теоретиков последней трети XIX в. эргодическая система — это такая система, изображающая точка которой в Γ -пространстве проходит через каждую точку энергетической поверхности, соответствующей энергии системы. Вычисление среднего по времени в этом случае совпадает с вычислением среднего по энергетической поверхности, т. е. со средним по совокупности систем (ансамблю), обладающих той же самой энергией. Такой ансамбль, по Гиббсу, называется микроканоническим. Тем самым было положено начало статистической механике в современном смысле слова. Сама проблема возникла в связи с возражениями Лошмидта и Цермело; возражения последнего основаны на теореме возврата Пуанкаре²⁷².

В 1913 г. Розенталь²⁷³ и Планшерель²⁷⁴ независимо друг от друга доказали невозможность существования эргодических систем, а в 1923 г. Э. Ферми²⁷⁵ показал, что определенный класс физических систем является квазиэргодическим. Равенство средней по времени и средних по ансамблю доказывалось Розенталем²⁷⁶, но его доказательство оказалось недостаточно строгим. В последующие годы этой проблемой занимались главным образом математики, причем утверждение указанной эквивалентности получило название эргодической теоремы. В 1931—

²⁷¹ Так как эргодические системы в первоначальном смысле слова невозможны, то многие авторы теперь называют квазиэргодические системы эргодическими.

²⁷² Модернизированная формулировка теоремы Пуанкаре была дана ван Флеком: Пусть A представляет собой на энергетической поверхности окрестность некоторой выбранной точки P . Теорема Пуанкаре состоит в том, что мера множества точек в области A , которые никогда не возвращаются в эту область, должна быть равна нулю. (Poincaré H.— Acta Math., 1890, vol. 13, p. 67; Vleck E. B. van — Bull. Amer. Math. Soc., 1915, vol. 21, p. 335).

²⁷³ Rosenthal A.— Ann. Phys., 1913, Bd. 42, S. 796.

²⁷⁴ Plancherel M.— Ann. Phys., 1913, Bd. 42, S. 1061.

²⁷⁵ Fermi E.— Phys. Z., 1923, Bd. 24, S. 261.

²⁷⁶ Rosenthal A.— Ann. Phys., 1914, Bd. 43, S. 894.

1932 гг. Биркгоф²⁷⁷ и Джон фон Нейман²⁷⁸ установили, что при некоторых правдоподобных математических условиях эти два типа средних дают одинаковый результат, а затем в 1941 г. Окстоби и Улам²⁷⁹ показали, что этим условием удовлетворяет весьма широкий класс систем.

Годом позже работ Розенталя и Планшереля появилась работа П. Эренфеста, в которой вместо эргодической гипотезы введена так называемая квазиэргодическая гипотеза, согласно которой «при достаточно длительном продолжении движения во времени изолированная система подходит сколь угодно близко к любой заданной фазовой точке, совместимой с энергией системы»²⁸⁰.

Эргодическая теория в том виде, какой придали ей фон Нейман и Биркгоф (1884—1944), не является единственным методом для попыток объяснить в терминах динамических свойств общую тенденцию систем многих частиц приближаться к равновесию.

Как показал фон Нейман, при конечной мере $m(A)$ фазового пространства системы требование эргодичности системы как постоянства почти везде в A среднего по времени каждой принадлежащей энергетической поверхности функции эквивалентно требованию метрической транзитивности движения системы (т. е. невозможности выделить хотя бы два измеримых и отличных по мере от нуля инвариантных при движении подмножества A).

Кроме того, фон Нейман, Биркгоф, Карлеман, Рисс²⁸¹ доказали так называемые статистическую и индивидуальную эргодические теоремы, являющиеся общими предложениями механики, независимыми от конкретных предположений о характере движения (например, от метрической транзитивности)²⁸².

Эргодическая теорема Биркгофа утверждает эквивалентность среднего, взятого по энергетической поверхности, и среднего по времени, взятого практически по всем орбитам на энергетической поверхности, при условии, что энергетическая поверхность метрически неразложима²⁸³. Он показал, что: 1) для $f(p, t_0, T)$ почти для всех орбит на энер-

²⁷⁷ *Birkhoff G D* — Proc Nat Acad Sci, 1931, vol 17, p 656, 1932, vol 18, p. 650

²⁷⁸ *Neumann J von* — Z Phys, 1929, Bd 57, S 30, Proc Nat Acad Sci, 1932, vol 18, p. 70 Рус пер Нейман Иоганн фон Математические основы квантовой механики М Наука, 1964, Дополнение, с 325—356

²⁷⁹ *Oxtoby J C Ulam S M* — Ann Math, 1941, Bd 42, S 874

²⁸⁰ *Ehrenfest P* — Ann Phys, 1914, Bd 49, S 894

²⁸¹ *Reisz F.* — Comment Math Helv, 1945, 17, 221 Оригинальность доказательства Рисса состоит в том, что он рассмотрел случай, когда усреднение производится по дискретным значениям t .

²⁸² Эргодическим теориям была посвящена 14-я интернациональная школа по физике «Энрико Ферми» в 1960 г (Proc Intern School Physics «Enrico Fermi», XIV Course Theories Ergodic N Y Acad Press, 1961), Dynamical systems Theory and applications (Lecture notes in physics, N Y Springer-Verl, 1975, Bd 38); Орнстейн Д Эргодическая теория, случайность и динамические системы. М Мир, 1978, Халмош П. Р. Лекции по эргодической теории М Изд-во иностр лит, 1959, Fundamental problems in statistical mechanics Amsterdam North-Holland Publish, 1962

²⁸³ Понятие метрической неразложимости введено Биркгофом и Смитом (*Birkhoff G D, Smith P A* — J Math, 1928, vol 9, 7, p 360) Формулировка эргодической

гетической поверхности существует предел при $T \rightarrow \infty$; 2) этот предел не зависит от t_0 ; 3) этот предел является константой почти всюду на энергетической поверхности²⁸⁴, т. е. среднее по времени $\bar{f}(p, t_0, T)$, взятое за бесконечный промежуток времени, почти всюду на этой поверхности постоянно при условии, что группа преобразований $p \rightarrow p_t$ является метрически транзитивной, или, иначе говоря, энергетическая поверхность является метрически неразложимой²⁸⁵.

Проблема, связанная с эргодической теоремой, сведена таким образом к проблеме доказательства того, что энергетические поверхности, как правило, являются метрически неразложимыми. В 1941 г. Окстоби и Улам²⁸⁶ доказали это для довольно широкого класса поверхностей. По мнению Биркгофа и Купмана²⁸⁷, «квазиэргодическая гипотеза заменена ее современной версией — гипотезой метрической транзитивности».

Заметим, что для любой квазиэргодической системы энергетическая поверхность является метрически неразложимой, а также, что Ферми²⁸⁸ доказал квазиэргодичность канонических нормальных систем²⁸⁹.

Для метрически транзитивных систем величина среднего по времени

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(p_t) dt \quad (17)$$

не зависит от выбираемой траектории и равна среднему по ансамблю

$$\langle A \rangle = \int \dots \int d\Omega f(p_t) \sigma(H), \quad (18)$$

где p_t — координаты точки фазового пространства, начавшей свое движение из точки p_0 ; $\sigma(H)$ представляет собой распределение плотности вероятности вдоль энергетической поверхности, по которой берется интеграл (18).

теоремы с помощью функции асимптотического распределения дана в работах: *Wintner A.* — Proc. Acad. Sci., 1932, vol. 18, p. 248—251; *Hartman P., Wintner A.* — Amer. J. Math., 1939, vol. 61, p. 977—984.

²⁸⁴ «Почти все» или «практически все» понимается в смысле, предложенном Биркгофом в 1922 г. (Acta Math., 1922, vol. 43, p. 113); Collected math. pap., N. Y.: Dover Publ., 1968, vol. 2, p. 360.

²⁸⁵ Группа преобразований $p \rightarrow p_t$ называется метрически транзитивной, а энергетическая поверхность метрически неразложимой, если ее нельзя разбить на две части, обе положительной меры и обе инвариантные относительно каждого преобразования группы.

²⁸⁶ *Oxtoby J. C., Ulam S. M.* — Ann. Math., 1941, vol. 48, p. 874.

²⁸⁷ *Birkhoff G. D., Koopman B. O.* — Proc. Nat. Acad. Sci., 1932, vol. 18, p. 279.

²⁸⁸ *Fermi E.* — Phys. Ztschr., 1923, Bd. 24, S. 261.

²⁸⁹ Канонической нормальной системой называется такая система, в которой можно ввести последовательность таких канонически сопряженных переменных x_i, y_i , что: 1) энергия не зависит от времени; 2) в системе существует такой параметр α , что гамильтониан H можно представить рядом по степеням α : $H = H_0 + \alpha H_1 + \alpha^2 H_2 + \dots$; 3) первый член H_0 в H не зависит от x_i , а остальные могут зависеть как от x_i , так и от y_i ; 4) все H_i — периодические функции с общим периодом по x_i .

Отметим в заключение, следуя Дж. Уленбеку и Дж. Форду²⁹⁰, что для того чтобы имело место $\bar{A} = \langle A \rangle$, в принципе не необходимо, чтобы механическая система имела много степеней свободы, хотя свойство метрической транзитивности системы представляется более естественным в случае больших N .

Рассмотрим теперь очень кратко процесс приближения к равновесию, по Больцману, в свете изложенных представлений. Подставив в (17) и (18) выражение для $f(p)$, а именно $f(p) = 1$, если p лежит внутри области B , и $f(p) = 0$ в любом другом случае, получаем, что для метрически транзитивных систем

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t(B)}{T} = \frac{V(B)}{V}, \quad (19)$$

где $t(B)$ — время, в течение которого фазовая точка находится в области B , $V(B)$ — объем этой части энергетического слоя, общий объем которого, включая область B , равен V . Таким образом, точная формулировка предположения, лежащего в основе больцмановского представления, состоит в том, что время $t(B)$ главным образом определяется размером области B . Это утверждение связано с теоремой о среднем времени возврата, доказанной М. Кацем²⁹¹.

Оригинальный и весьма глубокий подход к вопросам обоснования статистической механики, связанный с эргодической проблемой, рассмотрением систем «размешивающегося» типа и необратимостью в термодинамике, развивал Н. С. Крылов (1917—1947)²⁹².

Важные проблемы дальнейшего развития эргодической теории освещены в докладах Я. Синая, Д. Рюэля, О. Ланфорда на симпозиуме, посвященном столетию уравнения Больцмана²⁹³.

Вывод из уравнения Лиувилля кинетического уравнения Больцмана и методы его решения

После работ начала XX в новый подъем кинетической теории, и в первую очередь новый цикл работ по теории плотных газов и жидкостей, начался в 1946 г. Однако надо отметить, что уже в 1935 г. была опубликована монография Ж. Ивона²⁹⁴, в которой он, впрочем, уклонился от рассмотрения задачи определения транспортных коэффициентов.

²⁹⁰ Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике М.: Мир, 1965, с. 22—31

²⁹¹ Кас М — Bull. Amer. Math. Soc., 1947, vol 53, p 1002

²⁹² Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950 В этой книге, незаконченной из-за преждевременной кончины автора, помещено также интересное предисловие, написанное А. Б. Мигдалом и В. А. Фоком

²⁹³ Sinai Ya. G. Ergodic theory — In: The Boltzmann equation. Theory and applications. Wien, N. Y. Springer-Verl., 1973. Ruelle D. Ergodic theory — Ibidem. Lanford O. E. Ergodic theory and approach to equilibrium for finite and infinite systems — Ibidem. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты М.: Мир, 1971

²⁹⁴ Ivon J. La Théorie statistique des fluides et l'équation d'état. P.: Hermann, 1935. Работы Гильберта, Чепмена, Энскога 1904—1917 гг. не касались физических основ и

Американский ученый Дж. Г. Кирквуд (1907—1959) еще в 1942 г. рассмотрел²⁹⁵ вывод радиальной функции распределения для твердых сферических молекул; этот вывод был обобщен на произвольный межмолекулярный потенциал М. Борном (1882—1970) и Г. С. Грином²⁹⁶. Работа Кирквуда 1946 г.²⁹⁷ написана на гораздо более высоком теоретическом уровне, задача рассмотрена с использованием спектральной теории операторов в гильбертовом пространстве Дж. фон Неймана. Кирквуд ввел в статистическую механику оператор Лиувилля, который с той поры стал неотъемлемым методом в этой области. Кирквуд записал уравнение Лиувилля в форме

$$\mathcal{L}f^{(N)} + i \frac{\delta f^{(N)}}{\delta t} = 0, \quad (20)$$

где

$$\mathcal{L} = i \sum_i^N [(\mathbf{p}_i/m_i) \nabla_{\mathbf{R}_i} + (\bar{\mathbf{X}}_i + F_i) \nabla_{\mathbf{p}_i}].$$

В работе 1949 г. Кирквуд с соавторами²⁹⁸ применил свою общую теорию к детальному расчету вязкости жидкого аргона при 89 К, воспользовавшись потенциалом Леннарда — Джонса. Расхождение с экспериментом было 1,27/2,39, которое было оценено как «умеренно хорошее согласие», так как единственная известная тогда теория Борна — Грина не привела ни к каким конкретным результатам.

Третьей, наиболее важной из работ, опубликованных в 1946 г., была книга Н. Н. Боголюбова (р. 1909)²⁹⁹. Внимание западных ученых на эту книгу обратил Уленбек, убедив многих из них, что здесь изложен наилучший путь обобщения и расширения кинетической теории газов Максвелла — Больцмана. Боголюбов исходит из уравнения Лиувилля для функции распределения молекул. Он получает цепочку уравнений, связывающую функцию распределения n молекул с функцией распределения $n+1$ молекул:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = [H_n, f_n] + \frac{1}{v} \int \left[\sum_{1 \leq i \leq 5} \Phi(|q_i - q_{i+1}|) f_{n+1} \right] dx_{n+1}, \quad (21)$$

моделей кинетической теории, а были посвящены методам решения уравнения Больцмана.

²⁹⁵ Kirkwood John. G., Boggs E. M.— J. Chem. Phys., 1942, vol. 10, p. 394.

²⁹⁶ Born M., Green H. S. A general kinetic theory of liquids.— Proc. Roy. Soc., L., A, 1946, vol. 188, p. 10; 1947, vol. 190, p. 455.

²⁹⁷ Kirkwood J. G. The statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory.— J. Chem. Phys., 1946, vol. 14, p. 180, erratum, *ibid.*, p. 347.

²⁹⁸ Kirkwood J. G., Buff F. P., Green H. S.— J. Chem. Phys., 1949, vol. 17, p. 988, errata, *ibid.*, vol. 18, p. 901; Kirkwood J. G. Collected works. N. Y.; L.: Gordon, 1965, vol. 1 — Quantum Statistics and cooperative Phenomena; vol. 2 — Dielectrics, Intermolecular Forces, Optical Rotations.

²⁹⁹ Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Л.: ОНТИ, 1946.

где $\Phi(|q_i - q_{i+1}|)$ — потенциал парного взаимодействия молекул, H_n — гамильтониан комплекса из n молекул, q_i — совокупность координат и импульсов i -й молекулы. Эту цепочку в мировой литературе называют цепочкой уравнений ББГКИ (Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона). Предполагая, что плотность газа мала, надо найти решение этих уравнений

Для построения кинетического уравнения Боголюбов разработал метод решения цепочки уравнений. Это оказалось возможным из-за существования различных масштабов времени при релаксации функции распределения³⁰⁰

Для любого реального газа существуют три характерные интервала времени.

Этот факт положен в основу анализа Н. Н. Боголюбова. Эти времена таковы 1) $\bar{\tau}$ — среднее время, в течение которого две частицы находятся в сфере влияния друг друга, — время столкновения, 2) $\bar{t}$ — среднее время, в течение которого столкновения отсутствуют, — среднее время между столкновениями, 3) $\bar{T}$ — среднее время, нужное частице, чтобы пересечь, сосуд, заполненный газом.

$$\bar{\tau} \ll \bar{t} \ll \bar{T}. \quad (22)$$

С этими временами связаны. 1) r — радиус потенциала взаимодействия; 2) λ — средняя длина свободного пробега; 3) L — характерный размер сосуда, заполненного газом. При $\bar{v}=300$ м/с, $p=1$ атм для фундаментальных времен и расстояний имеем $\tau=10^{-12}$ с, $\bar{t}=10^{-9}$ с, $\bar{T}=10^{-4}$ с, $r=3 \cdot 10^{-8}$ см, $\lambda=3 \cdot 10^{-5}$, $L=3$ см. Пусть газ достаточно разрежен, чтобы выполнялось левое неравенство в (22), и в то же время достаточно плотен, чтобы выполнялось и правое неравенство в (22). Тогда можно говорить о трех интервалах времени в развитии газовой системы: 1) $0 < t < \bar{\tau}$ — начальная стадия, 2) $\bar{\tau} < t < \bar{t}$ — кинетическая стадия, 3) $\bar{t} < t \leq \bar{T}$ — гидродинамическая стадия, когда функции распределения f зависят только от n и u (гидродинамическая скорость) и T , т. е. от первых пяти моментов функции f . Различным применениям метода Н. Н. Боголюбова посвящена обширная литература³⁰¹

Последнее достижение классической (не квантовой) кинетической теории было получено в независимых трудах С. Чепмена³⁰² и Д. Энско-

³⁰⁰ Боголюбов Н. Н. Указ. соч.; Зубарев Д. Н. Дальнейшее развитие теории кинетического уравнения Больцмана в работах Н. Н. Боголюбова — В кн. *Больцман Л. Статьи и речи* М. Наука, 1970, с. 268—270

³⁰¹ См., например Гуров К. П. Основания кинетической теории. Метод Н. Н. Боголюбова М. Наука, 1966

³⁰² Chapman S. The kinetic theory of simple and composite monoatomic gases. Viscosity, thermal conduction and diffusion — Proc. Roy. Soc. L., 1916—1917, vol. A 93, p. 1—20, Astrophys. J., 1954, vol. 120, p. 151, Чепмен С. Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М. Физматгиз, 1966.

га³⁰³ по теории переноса между 1912 и 1917 гг. Они разработали общий метод определения функции распределения по скоростям в неоднородном газе и расчета коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии. Важным результатом этих исследований было теоретическое предсказание явления термической диффузии, позднее найденное экспериментально Чепменом и Датсоном.

В случае одновременного открытия метода Чепмена и Энскога не возникло никаких приоритетных проблем. В психологическом смысле, как отметил сам Чепмен, когда открытие абстрактно и сложно, то оно с большим доверием воспринимается учеными, которые не хотят вдаваться в вычислительные детали, тогда, когда оно сделано одновременно и независимо двумя исследователями.

Идея метода Чепмена — Энскога заключается в следующем: функция распределения разделяется на две аддитивные части — первая максвелловская $f_m(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, причем такая, что она дает значения локальной концентрации, скорости и плотности энергии в газе; вторая используется для определения потоков тепла и импульса. Указанные части функции распределения связываются друг с другом линеаризованным оператором соударения таким образом, чтобы определение теплопроводности и внутреннего трения сводилось к решению линейного неоднородного интегрального уравнения второго ряда. Основную роль в реализации метода Чепмена-Энскога играет то, что: 1) условиями существования решения указанного интегрального уравнения являются законы сохранения, 2) точное решение его для максвелловского газа известно, 3) решение этого уравнения в общем случае может быть представлено в виде разложения по собственным тензорам максвелловского газа.

Новые науки, возникшие в связи со статистической механикой

Что касается новых направлений и наук (нет смысла заниматься здесь вопросом о том, когда и как новое направление внутри той или иной науки конституируется в новую самостоятельную науку), то нами будет дано только перечисление основных и наиболее близко примыкающих к работам Больцмана и Гиббса направлений и наук, обобщающих и расширяющих с необходимыми изменениями и дополнениями сферы применения этих работ: 1) статистическая термодинамика³⁰⁴; 2) неравновесная статистическая термодинамика³⁰⁵; 3) неравновесная статисти-

³⁰³ *Enskog D.* Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen (Inaugural Diss.). Uppsala, 1917; Verallgemeinerung der zweiten Maxwell'schen Theorie der Gase.— *Phys. Ztschr.*, 1911, Bd. 12, S. 56; Bemerkungen zu einer Fundamentalgleichung in der kinetischen Gas Theorie.— *Phys. Ztschr.*, 1911, 12, p. 533.

³⁰⁴ *Шредингер Э.* Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

³⁰⁵ *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.

ческая механика ³⁰⁶; 4) неравновесная химическая кинетика ³⁰⁷; 5) статистическая механика заряженных частиц ³⁰⁸; 6) кинетика частиц плазмы ³⁰⁹; 7) динамика разреженного газа ³¹⁰; 8) статистическая физика ³¹¹; 9) термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации ³¹²; 10) неравновесная термодинамика ³¹³; 11) квантовая статистика ³¹⁴; 12) неравновесная квантовая статистическая механика ³¹⁵; 13) теория и приложения уравнения Больцмана ³¹⁶; 14) теория информации ³¹⁷. Этот список отнюдь не закончен.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ Л. БОЛЬЦМАНА В ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ БЕРЛИНСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК *

Берлин, 8 февраля 1888 года

Господин Людвиг Больцман, родившийся в Вене в 1844 году, в настоящее время занимает пост профессора физики университета в Граце. Он приобрел известность главным образом своими работами в области математической физики, хотя наряду с ними он проводил разнообразные и очень удачные экспериментальные исследования для решения некоторых вопросов, встававших перед ним в ходе его математических

³⁰⁶ Пригожин И. Неравновесная статистическая механика М. Мир, 1964, Честер Дж. Теория необратимых процессов М. Наука, 1960, Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика М. Мир, 1979

³⁰⁷ Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика М. Наука, 1979

³⁰⁸ Балеску Р. Статистическая механика заряженных частиц М. Мир, 1967

³⁰⁹ Шкаровский И., Джонстон Т., Бачинский М. Кинетика частиц плазмы М. Атомиздат, 1969

³¹⁰ Коган М. Динамика разреженного газа М. Наука, 1967

³¹¹ Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика М. Наука, 1964, Лившиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика М. Наука, 1978, Исихара А. Статистическая физика М. Мир, 1973; Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М. Мир, 1982.

³¹² Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций М. Мир, 1973, Николис Р., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах М. Мир, 1979

³¹³ Гроот С. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика М. Мир, 1964, Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы М. Мир, 1976

³¹⁴ Бриллюэн Л. Квантовая статистика Харьков, Киев ГНТИ Укр, 1934

³¹⁵ Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику М. Мир, 1969

³¹⁶ Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана М. Мир, 1978, Гуров К. П. Указ соч.

³¹⁷ Теория информации и ее приложения М. Физматгиз, 1959, Яглом Я. М., Яглом И. М. Вероятность и информация М. Физматгиз, 1960, Бриллюэн Л. Наука и теория информации М. Физматгиз, 1960

* Physiker über Physiker Wahlvorschläge zur Aufnahme von Physikern in die Berliner Akademie 1870 bis 1929 Bearbeitet von Christa Kristen und Hans-Günther Körber В. Akad.-Verl., 1975, S. 109

изысканий. Главным делом его жизни является кинетическая теория теплоты, точнее — кинетическая теория газов. В частности, он доказал, что закон распределения между атомами различных значений скоростей, который у Максвелла был всего лишь правильно угаданной гипотезой, должен быть необходимой формой конечного состояния, к которому приводят соударения молекул. В этих работах он продемонстрировал высокую степень абстрактного мышления и способность справляться с чрезвычайно трудными и запутанными проблемами. Кроме того, в течение ряда лет он был профессором чистой математики Венского университета. Наряду с этим он выполнил ряд более специальных работ: о законе дисперсии при круговой поляризации, о различных методах измерения диэлектрической постоянной — в том числе и для газов, об упругом последствии, о столкновении упругих цилиндров, о зависимости теплового излучения от температуры, о диссоциации газов, о законе электрических сил. Эти частные работы также показывают его неизменное стремление уяснить наиболее глубокие причины явлений, причем для каждого, работающего в соответствующей области, они представляются в высшей степени достойными внимания — даже в тех случаях, когда мы склонны по-другому истолковывать взаимосвязь имеющихся в наличии фактов.

Господин Больцман по праву считается самым выдающимся ученым среди специалистов в области математической физики, говорящих на немецком языке, которые с учетом их возраста могут рассматриваться в качестве возможных кандидатов для приглашения в Берлинский университет. По этой причине нижеподписавшиеся предлагают избрать его действительным членом Академии.

После того как господин фон Бецольд был избран на одну из трех освободившихся вакансий [¹] по физике, две другие могли бы быть заняты обоими предлагаемыми физиками.

Нижеподписавшиеся предлагают далее, чтобы за счет освобождающегося оклада Г. Кирхгофа были выделены 2700 марок г-ну А. Кундту и 3000 марок г-ну Больцману в качестве экстраординарных академических окладов. Согласно сообщению тайного советника Альтхоффа до того времени, когда освободится оклад Кирхгофа, выплату этих сумм указанным господам возьмет на себя вышестоящее королевское министерство.

Гельмгольц, Кронекер,
Бецольд, Сименс [²].

Подписавшиеся видоизменяют вышеизложенное предложение в отношении гарантируемого господину Больцману оклада в том смысле, чтобы этот оклад был установлен в 3600 марок, или, словами, три тысячи шестьсот марок.

Гельмгольц, Кронекер,
Бецольд, Сименс.

**ПРЕДСТАВЛЕНИЕ Л. БОЛЬЦМАНА
В ЧЛЕНЫ-КОРРЕСПОНДЕНТЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК * [1]**

В Физико-математическое отделение.

Имеем честь представить к избранию в члены-корреспонденты академии по физике действительного члена Венской академии наук и почетного члена Берлинской академии Людвигу Больцману.

Имя Больцмана пользуется в среде физиков такою громкою известностью, что вдаваться ближе в оценку его научных трудов представляется совершенно излишним. Напомним только о его известных трудах по электромагнитной теории света, по кинетической теории газов, по механической теории теплоты, по изучению свойств диэлектриков, по теории упругости и пр.

Кн. Б. Голицын,
М. Рыкачев.

1 ноября 1899 г.

* ЛО Архива АН СССР, ф 2, оп 1899, № 16, л 17.

КОММЕНТАРИИ *

І. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ, ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

О механическом смысле второго начала теории теплоты

¹ (с. 9). Докторская диссертация Больцмана «Механический смысл второго начала термодинамики» (1866) явилась попыткой найти чисто механическое выражение второго начала термодинамики.

Желая «отыскать теорему механики, соответствующую второму закону термодинамики», Больцман должен был связать термодинамические величины — температуру, давление, количество сообщенной теплоты и т. д. с механическими величинами — координатами и скоростями материальных точек, живой силой системы и пр.

² (с. 19). Авогадро (Avogadro, Amedeo, 1776—1856) — итальянский физик и химик. С 1820 г. и до конца жизни с перерывами был профессором математической физики в Турине. Основываясь на опытах Гей-Люссака над объемами химически реагирующих газов, Авогадро установил фундаментальный закон, согласно которому при одинаковых давлениях и температурах в одинаковых объемах идеальных газов содержится одинаковое число молекул.

Больцман называет положение, что «число молекул в произвольном газе при одинаковом значении pv/T будет равным», законом Ампера.

Ампер (Ampère, Andre-Marie, 1775—1836) — французский математик, физик и химик, в 1814 г. получил тот же закон, что и Авогадро; во Франции этот закон и до сих пор называется законом Авогадро—Ампера.

Дюлонг (Dulong, Pierre Louis, 1785—1838) — французский физик и химик. Профессор физики Политехнической школы в Париже, с 1823 г. — член Парижской академии наук.

Пти (Petit, Alexis Therese, 1791—1820) — французский физик и математик. Профессор физики Политехнической школы в Париже.

В 1815—1819 гг. Дюлонг и Пти выполнили три важные работы по теории теплоты, отмеченные премией Парижской академии наук. Среди прочих результатов Дюлонг и Пти установили эмпирический закон, по которому атомная теплоемкость простых твердых тел равняется приблизительно 6,2 кал/град. В своих работах по теплоте Дюлонг и Пти отвергли калорическую теорию тепла.

Занявшись проблемой остывания тел, Дюлонг и Пти отдельно измеряли потери тепла, обусловленные радиацией и обусловленные контактом с частицами газа. Основываясь на этих экспериментальных работах Дюлонга и Пти, Стефан в 1879 г. получил закон излучения.

Нейман (Neumann, Franz Ernst, 1798—1895) — немецкий физик, математик, кристаллограф. В 1847 г. установил математический закон индукции электрических токов.

* Составлены О. В. Кузнецовой.

В статье «Исследование удельной теплоты минералов» (*Untersuchung über die spezifische Wärme der Mineralien* — *Pogg Ann*, 1831, Bd 23, S. 1) распространил закон Дюлонга и Пти на составные тела, имеющие одинаковое химическое строение. Он установил закон: молекулярная теплоемкость составных тел равняется сумме атомных теплоемкостей компонентов. Нейман и Вебер были основоположниками электродинамической школы в Германии.

³ (с. 19) Крёниг (*Krönig, August Karl*, 1822—1879) — немецкий физик, один из пятидесяти трех ученых, собранных Магнусом для создания Берлинского физического общества. Преподавал в Берлинской Королевской реальной школе. В 1855—1859 гг. редактор «*Fortschritte der Physik*».

Ранкин (*Rankine, William John Macquorn*, 1820—1872) — шотландский физик и инженер, член Королевского общества Эдинбурга и Лондона. Ранкин создал теорию строения материи, которую он назвал «гипотезой молекулярных вихрей». Он считал, что материя состоит из атомов, захваченных атмосферой, окружающей маленькие ядра. Эта атмосфера представляет собой многочисленные вихри некой упругой материи. Квадрат вихрей скорости, по Ранкину, определял абсолютную температуру. В 1855 г. он положил закон сохранения энергии в основу так называемой науки об энергетике («*science of energetics*»). Максвелл критиковал Ранкина, но считал его наряду с У. Томсоном и Клаузиусом одним из основоположников теоретической термодинамики.

⁴ (с. 20). Массон (*Masson, Antoine-Philbert*, 1806—1860) — французский физик, член Академии наук, искусств и изящной литературы Канн и Королевского общества Льежа. Массон исследовал взаимоотношения тепла, света и электричества, пропуская электрические разряды через различные среды.

⁵ (с. 20). Реньо (*Regnault, Henri Victor*, 1810—1878) — французский физик и химик, член Парижской академии наук, профессор Политехнической школы в Париже. С 1854 г. — директор Севрской фарфоровой фабрики. В 1839—1842 гг. Реньо провел систематические экспериментальные определения удельных теплоемкостей разнообразных жидких и твердых тел и показал, что закон Дюлонга и Пти верен только приблизительно. Измерял механический эквивалент тепла. Благодаря своей репутации экспериментатора, Реньо в 1842 г. возглавил деятельность по переопределению всех физических констант, используемых при конструировании и эксплуатации тепловых машин.

⁶ (с. 24) Больцман в разных статьях по-разному обозначает операцию логарифмирования, путаницы при этом не возникает, так как он употребляет только натуральные логарифмы. Мы всюду сохранили обозначения Больцмана.

⁷ (с. 27). Цейнер (*Zeuner, Gustav Anton*, 1828—1907) — немецкий ученый, занимался термодинамикой и теорией тепловых машин, профессор в Политехникуме Цюриха. Его главная работа, на которую ссылается Больцман, — «*Grundzuge der mechanische Warmetheorie mit besonders Rücksicht auf die Verhältniss den Wasserdampfs*» (*Freiberg*, 2nd ed., 1866), — представляет собой изложение первого и второго законов термодинамики и свойств тепловых машин, полученных из экспериментов Реньо.

⁸ (с. 28) Дисгрегация (*disgregation*) — функция состояния, введенная Клаузиусом в 1862 г. в работе «О применении закона эквивалентности превращений к внутренней работе» (*Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit* — *Pogg Ann*, 1862, Bd 116, S. 73), сыгравшая важную роль при установлении Клаузиусом второго начала термодинамики. Рассматривая

процессы, при которых тепло совершает механическую работу, Клаузиус пришел к выводу, что сообщение телу тепла всегда ведет к ослаблению связи между молекулами и к увеличению среднего расстояния между молекулами. Введя представление о дисгрегации как о функции, определяющей собой меру «разъединения» молекул тела, Клаузиус заключил, что сообщение телу тепла ведет к возрастанию дисгрегации. Введя дополнительное предложение, что механическая работа, совершаемая теплом при любом изменении конфигурации тела, пропорциональна абсолютной температуре тела, Клаузиус далее заключает, что возрастание дисгрегации пропорционально работе, совершаемой теплом при данной температуре.

В 1865 г. в работе «О различных применениях удобной формы теоремы о равномерном распределении механической теории тепла» (*Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichgewicht der mechanischen Wärmetheorie.*— Pogg. Ann., 1865, Bd. 125, S. 353). Клаузиус ввел функцию состояния, полный дифференциал которой равен dQ/T , и написал выражение для нее в виде суммы двух членов

$$dS = \frac{dH}{T} + dZ,$$

одного, зависящего только от температуры, и второго, связанного с конфигурацией молекул, являющегося дисгрегацией системы. Таково первоначальное выражение энтропии, введенное Клаузиусом.

Исследование равновесия живой силы между движущимися материальными точками

¹ (с. 30). В этой статье Больцман обобщает максвелловский закон распределения (*Maxwell J. C. On the dynamical theory of gases.*— Phil. Trans., 1866, vol. 157, p. 49), включив внешние силы, подобные гравитации, и рассматривая молекулы, состоящие из нескольких атомов.

В фундаментальной статье 1866 г. «Динамическая теория газов» (см. выше) Максвелл предположил, что статистически независимыми являются скорости двух сталкивающихся молекул, а не компоненты скорости одной молекулы. На основе этого предположения в сочетании с законом сохранения энергии Максвелл получает снова закон распределения молекул по скоростям.

Этот максвелловский метод вывода закона распределения Больцман обобщил в 1868 г. на случай внешнего поля.

С помощью функции распределения Максвелл рассчитывает коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности, правда, для специального типа молекул, взаимодействующих с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния между ними.

В 1860 г. Максвелл установил равенство энергий поступательного движения двух сталкивающихся молекул с различными молекулярными весами. Позднее он исследовал вопрос распределения энергии между поступательным и вращательным движениями твердых сферических молекул и установил принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы. Максвелл первый указал на весь комплекс трудностей, возникающих в связи с применением теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы к внутренней структуре молекулы (наличие которой доказывал спектральный анализ), в частности на известный парадокс с удельными теплоемкостями, который разрешила только квантовая теория.

В статье «О больцмановской теореме о среднем распределении энергии в системе материальных точек» (On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points — Phil Trans, 1879, vol. 12, p 547) Максвелл воспользовался идеей Больцмана представлять состояние системы N частиц точкой в $6N$ -мерном фазовом пространстве, координатами которого являются положения и импульсы частиц

² (с. 30). Формула (28) определяет среднюю скорость

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha.$$

О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа

¹ (с. 67). Этой статьей Больцман начал серию фундаментальных работ, связанных с поисками закона измененія функции распределения. Здесь же Больцман обсуждает противоречие между значением отношений удельных теплоемкостей, предсказываемых теорией и полученных из опыта.

² (с. 67). Ссылка в тексте ошибочна. Надо: *Maxwell J C. On the dynamical theory of gases* — Phil Trans, 1866, vol 157, p 68, формула (26).

Аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты с помощью теорем о равновесии живой силы

¹ (с. 83). Здесь Больцман вводит явно свою теорию временных ансамблей (формула (1)) В статье «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа» Больцман предположил, что формула (1) будет выполняться, если «различные молекулы газа пройдут через все возможные состояния». В этой статье Больцман показывает, что в случае максвелловского распределения в газе функция распределения является константой на траектории, поэтому усреднение по времени будет эквивалентным усреднению по траектории.

² (с. 84). Ссылка на формулу (21) предыдущей статьи.

³ (с. 87). Ссылка на формулу (9) предыдущей статьи.

⁴ (с. 99) Клаузиус считал, что «количество тепла, действительно присутствующего в теле, зависит только от температуры, а не от расположения частиц тепла» (*Die Mechanische Warmetheorie Braunschweig, 1876—1879, S 236*). Производную по температуре от «реально присутствующего в теле тепла» Клаузиус назвал «истинной удельной теплоемкостью»

Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа

¹ (с. 125) Развивая максвелловский метод вывода уравнений переноса, Больцман далее показал, как можно подсчитать коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности, решая обобщенное уравнение переноса (уравнение (44)).

Точное решение уравнения переноса Больцману удалось получить только для молекул, взаимодействующих с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстоя-

ния,— для таких молекул Максвелл ранее получил важные упрощения (см.: *Maxwell J. C. The dynamical theory of gases.*— Sci. pap. N. Y., 1890, p. 42).

Больцман попытался получить точные решения для других законов сил, однако удовлетворительное решение было достигнуто только в 1916—1917 гг. Чепменом и Энскогом.

² (с. 127). Выражение (2) для числа соударений типа (A) получено Больцманом с учетом так называемого предположения о числе столкновений («Stosszahlansatz»: см.: *Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der Statistischen Mechanik.*— Enz. Math. Wiss., 1911, Bd. 4), которое состоит в том, что вероятность одновременного обнаружения в данном элементе объема в момент времени t молекулы с энергией x и молекулы с энергией x' пропорциональна $f(x, t)f'(x', t)$. Больцман назвал позднее такое распределение «молекулярно-неупорядоченным» (см. Лекции по теории газов. М.: Гостехтеоретиздат, 1956, с. 43—47). Впервые на то, что в формуле (2) содержится особое предположение, прямо указал Бэрбери.

³ (с. 130). $\int dv$ — число так называемых обратных столкновений, или «столкновений противоположного рода», при которых молекула обретает кинетическую энергию x . Необходимо отметить, что обратные столкновения — это не те, которые получают в результате обращения скоростей молекул на обратные (как в возражении Лошмидта).

⁴ (с. 137). Уравнение (16) — кинетическое уравнение Больцмана, являющееся основой для расчета всех кинетических коэффициентов в газе, в плазме, в полупроводниках и металлах и пр. Вывод этого уравнения из уравнения механики см. в работах Н. Н. Боголюбова (Проблемы динамической теории в статистической физике. М.; Л., 1946).

⁵ (с. 147). Стефан (Stefan, Josef, 1835—1893)—австрийский физик, с 1863 г. профессор физики в университете в Вене; с 1865 г. академик и с 1875 г. секретарь Венской академии наук, внес вклад в кинетическую теорию газов, гидродинамику и особенно в теорию излучения. В 1879 г. из анализа экспериментальных данных Дюлонга и Пти Стефан заключил, что энергия излучения абсолютного черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Закон Стефана явился важным шагом на пути, ведущем к пониманию излучения черного тела (см. статью «О связи теплового излучения и второго начала термодинамики...» в наст. кн.). Ссылка: *Stefan J. Über die Fortpflanzung der Wärme.*— Wien. Ber., 1863, Bd. 47, S. 327.

⁶ (с. 173). Вывод системы кинетических уравнений аналогичен подсчету числа переходов в теории марковских процессов (см., например, *Романовский В. И. Дискретные цепи Маркова.* М.; Л., 1949). Этот вывод впоследствии был обобщен Больцманом для подсчета числа состояний в Γ -пространстве (см. следующую статью в наст. кн.).

О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии

¹ (с. 190). Метод Больцмана — основать энтропию на расчете вероятности — часто применял Эйнштейн, называя его «принципом Больцмана»; он считал, что, благодаря установлению связи этих понятий, Больцман проложил путь к квантовой теории. Установление связи между энтропией и вероятностью, по словам Лауэ, есть вершина дела жизни Больцмана и одна из глубочайших мыслей всей физики (*Лауэ М. История физики.* М., 1956, с. 17).

Помещается также реферат этой статьи, написанный самим Больцманом для «Fortschritte der Physik im Jahre 1877».

² (с. 191). Мейер (Meyer, Oscar Emil, 1834—1901) — немецкий физик. Его книга «Kinetische Theorie der Gase» (Breslau, 1877) — первая монография по кинетической теории газов, где последовательно изложены работы Клаузиуса, Максвелла, а также многие оригинальные расчеты и уточнения существующих теорий.

³ (с. 194). У Больцмана «распределение» означает «состояние, характеризующее $\mathbb{P}$ ».

⁴ (с. 199). Предварительно надо перенести все члены в левую часть.

⁵ (с. 201). Шлёмилх (Schlömilch, Oscar Xaver, 1823—1901) — немецкий математик, профессор Политехникума в Дрездене, с 1874 г. издатель «Schlömilchs Zeitschrift für Mathematik und Physik». Ссылка на «Schlömilchs Compendium der höheren Analysis» (1864, 5 ed. Braunschweig, 1881).

⁶ (с. 208). Здесь и далее l — обозначение натурального логарифма.

Дальнейшие замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты

¹ (с. 241). Лошмидт в статье «О состоянии теплового равновесия системы тел с учетом силы тяжести, IV» (Wien. Ber., 1877, Bd 76, S 715), желая выдвинуть аргумент, подрывающий гипотезу тепловой смерти Вселенной, основанную на представлении о том, что в любой системе с течением времени устанавливается равномерное распределение энергии, рассматривает газ в постоянном гравитационном поле и утверждает, что в этой системе не выполняется распределение Максвелла.

Реферат статьи Дж. К. Максвелла «О больцмановской теореме...»

¹ (с. 269). Теоремой Больцмана Максвелл называл решение Больцманом задачи о равновесном распределении кинетической энергии между конечным числом материальных точек, данное им в статье «Исследование равновесия живой силы между движущимися материальными точками» (Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materialen Punkten).

В реферируемой статье Максвелл впервые использует выражение «статистико-механическое» исследование, имея в виду исследование свойств газов с помощью ансамбля систем.

О механических аналогиях второго начала термодинамики

¹ (с. 280). Больцман указывает, что механический аналог второго начала термодинамики возможно получить для таких систем, которые благодаря хаотическому характеру столкновения молекул в течение длительного времени принимают последовательно все возможные состояния движения, совместимые с полным значением энергии.

В качестве примера Больцман вновь рассматривает движение материальной точки в плоскости по тем же законам, как в фигурах Лиссажу, когда периоды двух действующих сил несоизмеримы и траектория точки в течение очень большого времени покрывает всю поверхность постоянной энергии.

² (с. 281). Лиссажу (Lissajous, Jules Antoine, 1822—1880) — французский физик,

член-корреспондент Парижской академии наук. Ссылка: *Lissajous J. Memoire sur l'etude optique des mouvements vibratoires.*— *Ann. Chem.*, 1857, vol. 51, p. 147.

³ (с. 285). См. примеч. к с. 30.

⁴ (с. 286). Ссылка на формулу (41) статьи: *Maxwell J. C. On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points.*— *Phil. Trans.*, 1879, vol. 12, p. 547; *Maxwell's papers*. N. Y., 180, vol. 2, p. 713:

$$N(b) = NC \frac{[\Gamma(1/2)]^n}{\Gamma(n/2)} (\mu_1 \mu_2 \dots \mu_n)^{-1/2} [2E - 2V]^{(n-2)/2},$$

$N(b)$ — число систем, конфигурации которых описываются переменными $b_1, \dots, b_n$, а моменты могут принимать любые значения, совместимые с уравнением энергии; E — полная энергия, V — потенциальная, T — кинетическая, $T = 1/2(\mu_1 a_1^2 + \mu_2 a_2^2 + \dots + \mu_n a_n^2)$, μ_n — массы, a_n — моменты частиц системы, C — константа.

⁵ (с. 288). Формула (52) цитируемой статьи Максвелла для кинетической энергии

$$K = \frac{1}{2} (E - V) = \frac{1}{n} T.$$

О равновесии живой силы между поступательным и вращательным движением молекул газа

¹ (с. 290). В июле 1887 г. В. Бернсайд представил Королевскому обществу в Эдинбурге доклад «Распределение энергии между поступательным и вращательным движением неоднородных упругих сфер» (*Partition of energy between the translatory and rotational motions of a set of non-homogeneous elastic spheres.*— *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, 1887, vol. 33, p. 501), в котором он рассмотрел систему гладких упругих шаров с несовпадающими геометрическими центрами и центрами масс. Бернсайд утверждал, что средние энергии вращения шаров вокруг обеих осей, проходящих через указанные центры, равны, а полная средняя энергия вращения шаров вдвое больше средней энергии поступательного движения. Это был аргумент, направленный против теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, на который и отвечает Больцман в данной статье. Точно рассмотрев случай, предложенный Бернсайдом, Больцман показал, что тот ошибочно пренебрег бесконечно малыми того же порядка величины, что и главные члены, предположив, что эксцентрическое положение центра тяжести молекул не влияет на частоту соударений.

² (с. 290). Бернсайд (Burnside, William, 1852—1927) — профессор математики в Naval College в Гринвиче; вице-президент Лондонского математического общества, автор работ по теории групп конечного порядка и по теории вероятностей.

Об определении абсолютной температуры

¹ (с. 302). В этой статье Больцман показывает, что лучшей основой для расчета абсолютной температуры из соотношения между давлением, объемом и эмпирической температурой является эффект Джоуля—Томсона.

² (с. 303). Липпман (Lippman, Gabriel, 1845—1921) — французский физик-экспериментатор, профессор общей физики в Сорбонне (с 1886 г.). Ссылка на статью Липпмана: *Température absolue et fonction de Carnot.*— *C. r. Acad. sci. P.*, 1882, vol. 95, p. 1058.

Пикте (Pictet, Raul Paul, 1846—1929) — швейцарский физик, профессор Женевского университета (с 1879 г.). Основные работы посвящены сжижению газов. С 1886 г. работал в Берлине, где организовал производство холодильных машин.

Джоуль (Joule, James Prescott, 1818—1889) — английский физик, член Лондонского Королевского общества (с 1850 г.). Определил механический эквивалент тепла, основные экспериментальные работы по закону сохранения энергии.

Йохман (Jochmann, Emil Gustav Georg, 1833—1871) — немецкий физик.

Вайнштейн (Weinstein, Max Bernhard, 1852—1918) — немецкий физик, профессор физики, философии и географии в Берлинском университете. Ссылка на диссертацию Вайнштейна «Reduction der Angaben von Gasthermodynamik an absoluten Temperature» (Meteorol Beitr, 1881, Bd 4).

³ (с. 304) Бойль (Boyle, Robert, 1627—1691) — английский химик, физик и философ. Дал первое определение химического элемента, применял в химии идеи атомистики. Открыл закон, связывающий объем и температуру идеального газа.

Шарль (Charles, Jack Alexander Cesar, 1746—1823) — французский ученый и воздухоплаватель, профессор Консерватории искусств и ремесел в Париже. Вслед за братьями Монгольфье построил воздушный шар, наполненный водородом (шарльер), и поднялся на нем (1783). Изучал расширение газов.

⁴ (с. 306). Видеман (Wiedemann, Ernst Eilhard Gustav, 1852—1928) — немецкий физик, профессор общей физики в университете в Лейпциге (1878); профессор физики в университете в Эрлангене (1886—1926); редактор после Поггендорфа (J. C. Poggen-dorf) журнала «Annalen für Physik» (Pogg. (Wied.) Ann. Phys.). Ему принадлежат работы по кинетической теории газов, катодным лучам.

О доказательстве максвелловского закона распределения скоростей молекул газа

¹ (с. 308). Ссылка на: *Kirchhoff G. Vorlesungen über mathematische Physik*, Bd 4. *Vorlesungen über die Theorie der Wärme* Leipzig, 1894. Редактор этих лекций М. Планк. Больцман написал предисловие к отдельному изданию «Лекций Кирхгофа по теории теплоты».

² (с. 308). Прингсхейм (Pringsheim, Ernst, 1859—1917) — немецкий физик. С 1886 г. лектор, а с 1896 г. профессор в Берлинском университете, с 1905 г. профессор теоретической физики в Бреслау. Ему принадлежат работы по термодинамике, интерференции и поляризации света, астрофизике и спектральному анализу. Исследовал границы применимости спектрального закона Кирхгофа. Его совместная с Люммером экспериментальная работа 1900 г. по распределению энергии в спектре излучения черного тела стимулировала исследования М. Планка. Больцман ссылается на статью Прингсхейма «Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase» (Ann. Phys., 1893, Bd 285, S. 347).

³ (с. 309). Больцман обсуждает предположение о числе столкновений и предположение о прямых и обратных столкновениях.

⁴ (с. 310). «Первое доказательство Максвелла» — *Maxwell J. C. Illustration of the dynamical theory of gases* — *Phil. Mag.*, 1860, vol (4)19; в основе первого вывода закона распределения скоростей Максвелла лежит предположение, что компоненты скоростей каждой молекулы могут рассматриваться как независимые случайные переменные. В статье 1866 г. «On the dynamical theory of gases» (*Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1866,

vol. 157, p. 49) сам Максвелл признал это предположение необоснованным и предположил, что статистически независимыми являются скорости двух сталкивающихся молекул, а не компоненты скорости одной молекулы.

⁵ (с. 310). Фохт (Voigt, Woldemar, 1850—1915) — немецкий физик, с 1883 г. — профессор теоретической физики в Геттингене. Ему принадлежат работы по теории кристаллов, электрооптическим явлениям, эффекту Зеемана и теории электронов. Больцман ссылается на курс теоретической физики Фохта «Compendium der theoretische physik» (Bd. I (610 S.). Leipzig, 1895; Bd. II (810 S.). Leipzig, 1896).

Еще раз о максвелловском законе распределения скоростей

¹ (с. 311). Первоначально опубликованная в «Münchener Berichte» (1895, Bd. 25, S. 25—26), эта заметка (представлена 5.I 1895) была затем опубликована в «Ann. Phys.» (1895, Bd. 55, S. 223—224) в значительно измененном виде. Наш перевод сделан с текста, приведенного в: *Boltzmann L.* — Wiss. Abh., 1912, Bd. 3, S. 532—534.

² (с. 312). Бэрбери, Калверуэлл, Бриан — см. Дополнения.

О теории газов. Письма Бертрону

¹ (с. 312). Бертран (Betrand, Joseph Louis François, 1822—1900) — французский физик. С 1862 г. профессор физики и математики во Французском колледже и профессор математики в Лицее Наполеона в Париже. Его работы посвящены термодинамике, теории вероятностей, электричеству, теории газов и различным областям математики.

О некоторых моих менее известных статьях по теории газов и об их отношении к этой теории

¹ (с. 314). В этой статье Больцман кратко характеризует основные пункты теории газов, как бы подводя итоги своей 30-летней деятельности в этой области.

² (с. 314). Отсылка к статьям: *Boltzmann L.* Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaften. — Ann. Phys. Chem., 1897, Bd. 60, S. 231; Populäre Schriften, S. 141; рус. пер. в кн.: *Больцман Л.* Статьи и речи. М., 1970, с. 116—131; *Boltzmann L.* Nochmals über die Atomistik. — Ann. Phys. Chem., 1897, Bd. 61, S. 790—793; Populäre Schriften, S. 158; рус. пер. в кн.: *Больцман Л.* Статьи и речи, с. 132—135.

³ (с. 314). Больцман полемизирует с утверждением Герца, что следует представлять уравнениями только непосредственно наблюдаемые явления, не облакая их в пестрые, расцвеченные нашей фантазией одеяния гипотез (*Hertz H.* Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. Leipzig, 1892, S. 31).

⁴ (с. 316). Ланг (Lang, Viktor, von, 1838—1921) — австрийский физик. Работы его посвящены кристаллографии, оптике, спектральному анализу. Больцман упоминает статью фон Ланга «Dynamische Theorie der Gase» (Wien. Ber., 1872, Bd. 65, S. 415).

⁵ (с. 317). Ссылка: *Clausius R.* Über die mechanische Wärmetheorie, 1891, Bd. 3, S. 99—100.

⁶ (с. 319). Рот (Roth, Friedrich, 1840—1891) — австрийский физик. Больцман упоминает статью Ф. Рота «Zusammendrückbarkeit der Gase» (Ann. Phys., 1880, Bd. 11).

⁷ (с. 321). Мейер (Meyer, Richard Emil, 1846—1926) — немецкий химик. Занимался различными проблемами экспериментальной химии.

Кекуле (Kekule, von Stradomtz, 1829—1896) — немецкий химик. С 1856 г. приват-доцент химии в Гейдельберге, с 1858 г. профессор в Генте (Бельгия), с 1865 г. профессор в Бонне, с 1886 г. президент Немецкого химического общества.

II. ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

О связи теплового излучения и второго начала термодинамики, открытой г-ном Бартоли

¹ (с 331) Первые две работы Больцмана по тепловому излучению связаны с применением к тепловому излучению термодинамических понятий — давления и температуры

Когда А. Бартоли в упоминаемой Больцманом статье высказал мнение, что некоторые явления лучеиспускания противоречат второму закону термодинамики, Больцман сразу же показал, каким образом можно опровергнуть это заключение

В 1884 г., приняв за основу полученный Максвеллом из электромагнитной теории закон о давлении излучения, согласно которому отраженное, поглощенное и выделенное поверхностью излучение оказывает на эту поверхность определенное давление, Больцман вывел термодинамический закон для суммарной плотности излучения. Доказав, что энергия излучения черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры, он теоретически обосновал закон, выведенный в 1879 г. Стефаном из измерений Дюлонга и Пти

² (с 331). Бартоли (Bartoli, Adolfo Guiseppe, 1851—1896) — итальянский физик, профессор физики в Политехническом институте в Ареццо, в университете Сазарри, в Техническом институте во Флоренции

Эдди (Eddy, Henri Turner, 1844—?) — американский физик, профессор математики, астрономии в университете в Цинцинати (1874—1890), в 1890 г. стал президентом этого университета. Статья Г. Эдди «Теплота излучения как исключение из второго закона термодинамики» (Radiant heat, an exeption to the second law of thermodynamics Franklin Inst J, 1883, vol 85)

³ (с 334) Христиансен (Christiansen, Christian, 1843—1917) — датский физик, профессор физики в Политехникуме в Копенгагене. Обнаружил аномальную дисперсию света в жидкостях, построил монохроматические светофильтры.

Вывод закона Стефана о зависимости теплового излучения от температуры из электромагнитной теории света

¹ (с 338). Гирн (Hirn, Gustav Adolph, 1815—1890) — французский физик. Ему принадлежат работы по термодинамике, инженерной термодинамике, кинетической теории газов. Бартоли ссылается на статью Г. Гирна «Sur la variabilité apparente de la loi de Dulong et Petit» (C r Acad sci P, 1872, vol 76, p 191, Gazz Chem Ital, 1873, vol 3, p 188)

Лехер (Lecher, Ernst, 1856—1926) — австрийский физик, ассистент Физического института при университете в Вене. Работал в области спектрального анализа теплового излучения

О необратимых процессах излучения. I—III

¹ (с. 340). Три статьи Больцмана, касающиеся необратимых процессов излучения, вызваны тем, что Планк, обратившись к проблеме распространения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела, решил применить при исследовании равновесия между материей и излучением наряду с максвелловскими уравнениями электромагнитной теории света также и соображения, основанные на понимании термодинамической природы равновесия между веществом и излучением.

Во второй статье Больцман показывает, как можно было бы ввести в теорию излучения некий аналог гипотезы о молекулярном хаосе.

В третьей статье Больцман показывает, что если в какой-либо момент времени изменить на противоположные знаки всех напряженностей магнитного поля, сохранив знаки напряженностей электрического поля, тогда сферическая волна, испущенная осциллятором, может быть обращена и будет распространяться внутрь до тех пор, пока не сойдет на осцилляторе и опять поглотится им.

Впоследствии такие особые процессы, как сферические волны, направленные внутрь, Планк исключил, введя некое условие — «гипотезу о естественном излучении», а именно предположение, что отдельные гармонические парциальные колебания, из которых складывается волна теплового излучения, являются совершенно некогерентными.

Правильное выражение для распределения энергии Планк получил, исходя из выражения Больцмана, связывающего энтропию и вероятность, и вычислил вероятность, соответствующую определенной энергии монохроматических резонаторов, затем энтропию системы, а отсюда и ее температуру. При этом он предположил, что энергия системы резонаторов состоит из дискретных квантов энергии величины.

² (с. 343). Смысл этих, безусловно, неудачных формулировок Больцмана ясен из контекста.

³ (с. 345). Уравнения Планка (2), (4), (22) имеют вид: энергия резонатора

$$U_0 = \frac{1}{2} k f^2 + \frac{1}{2} L \left(\frac{df}{dt} \right)^2, \quad (2)$$

где $k = 16\pi^4 \nu_0^3 / 3c^3 \sigma$, $L = 4\pi^2 \nu_0 / 3c^3 \sigma$ — константы,

$$dU_0 = Z \frac{df}{dt} dt - \frac{8\pi^2 \nu_0}{3c^3} \left(\frac{df}{dt} \right)^2 dt, \quad (4)$$

$$\frac{dU_0}{dt} + 2\sigma \nu_0 U_0 = \frac{3c^2 \sigma}{16\pi^2 \nu_0} J_0. \quad (22)$$

III. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ

О развитии методов теоретической физики в новейшее время

¹ (с. 351). Муассан (Moissan, Henri, 1852—1907) — французский химик, член Парижской академии наук (с 1891 г.), иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (с 1904 г.). В 1892 г. сконструировал электрическую дуговую печь для восстановления окислов тугоплавких металлов.

² (с. 354). Вебер (Weber, Wilhelm Eduard, 1804—1891) — немецкий физик. Разра-

ботал абсолютную систему магнитных и электрических единиц. Открыл закон взаимодействия движущихся зарядов, исходя из представления о том, что положительные и отрицательные заряды движутся с равными и противоположными скоростями.

³ (с. 359). Роуланд (Rouland, Henry August, 1848—1901) — американский физик. Ему принадлежат исследования магнитного поля движущихся электрических зарядов, измерение длин световых волн на дифракционных решетках. Изобретатель буквопечатающего аппарата.

Холл (Hall, Edwin Gerbert, 1855—1938) — американский физик. Открыл и изучил явления взаимодействия электронов проводимости с магнитным полем (1879) — так называемый эффект Холла.

⁴ (с. 364) Дюбуа-Реймон (Du Bois-Reymond, Emil, 1818—1896) — немецкий физиолог и философ, автор важных исследований в области животного электричества. Его книга «Untersuchungen über tierische Elektrizität» (1848) заложила основы современной научной электрофизиологии. Один из составителей программы по биологии, в которой делались попытки свести физиологию к прикладной физике и химии.

⁵ (с. 364). Майер (Mayer, Julius Robert, 1814—1878) — немецкий ученый, по образованию врач. В начале 1840-х годов сформулировал закон сохранения и превращения энергии и определил механический эквивалент теплоты.

⁶ (с. 368). Мах (Mach, Ernst, 1838—1916) — австрийский физик и философ, историк науки. Профессор физики в Граце (1864—1867), Праге (1867—1895), профессор истории и теории индуктивных наук в Вене (1895—1901), с 1901 г. член австрийского парламента.

Он опубликовал ряд статей по проблеме пространственного видения, эффект, открытый Махом, т. е. «полосы Маха», был вновь переоткрыт в 1950 г. Мах изучал движения, ускорения и изменения ориентации человеческого тела, экспериментировал с пространственно распределенными возбудителями сетчатки, изучал анатомию и функции органов слуха.

Мах выполнил множество оптических экспериментов (рефракция, интерференция, поляризация, спектры). В 1887 г. он опубликовал работу, посвященную ударным волнам и сверхзвуковым явлениям, получил формулу $\sin \alpha = v/\omega$, где α — угол, образованный фронтом ударной волны с направлением движения снаряда, v — скорость звука в среде, ω — скорость снаряда. Угол α называют «углом Маха», а отношение ω/v , играющее фундаментальную роль в аэродинамике, — «числом Маха». Больцман назвал Маха экспериментатором, «вряд ли имеющим себе равного». Мах занимался историей и философией науки. Основатель махизма, антиатомист. Анализ научных теорий Мах посвятил целый ряд монографий.

⁷ (с. 371). Кундт (Kundt, August Adolph Eduard Eberhard, 1839—1894) — немецкий физик. Изучал стоячие звуковые волны в трубках. Исследовал аномальную дисперсию света не только в жидких и парообразных телах, но и в металлах (магнитооптика). Изучал вращение плоскости поляризации света под действием магнитного поля.

Варбург (Warburg, Emil, 1846—1931) — немецкий физик. В 1875 г. вместе с Кундтом выполнил две важные работы, касающиеся внутреннего трения и теплопроводности и удельных теплоемкостей газов. Позднее выполнил работы по электрическим разрядам и искрам в разреженных газах. Будучи директором Берлинского физического института, Варбург создал знаменитую «варбургскую школу» по экспериментальной физике.

Вступительная лекция по курсу натурфилософии

¹ (с. 375). Мольтке (Moltke, Helmut Carl Bernhard, von, 1800—1891) — прусский фельдмаршал, свыше 30 лет бессменный начальник прусского генштаба (до 1888 г.). Участвовал в кампаниях Пруссии против Австрии и Франции. Сподвижник Бисмарка, друг и наставник (в юности) Вильгельма I, идеолог прусского юнкерства.

² (с. 375). Гербарт (Herbart, Johann Fridrich, 1776—1841) — немецкий философ, психолог и педагог. Представитель ассоциативной психологии, сводящей психическую жизнь к «механике представлений». По Гербарту, обучение состоит из четырех формальных ступеней: ясность, ассоциация, систематизирование и метод.

³ (с. 376). Оствальд (Ostwald, Wilhelm Fridrich, 1853—1932) — немецкий физико-химик и философ, один из основоположников современной физической химии. Профессор физической химии в университете в Лейпциге, позднее директор Физико-химического института. В 1887 г. Оствальд вместе с Вант-Гоффом основал «*Zeitschrift für physikalische Chemie*». Оствальду принадлежит заслуга открытия способа окисления аммиака методом пропускания смеси воздуха и аммиака на платиновом катализаторе. Он автор ряда работ в области электрохимии и теории растворов, многих учебников и монографий по химии. Оствальд — основатель серии «Ostwald's Klassiker».

ДОПОЛНЕНИЯ

Дискуссия об основаниях молекулярно-кинетической теории газов

¹ (с. 392). В 1894 г. на заседании Британской ассоциации в Оксфорде Бриан представил доклад «Report of a Committee... On the present state of our knowledge of thermodynamics, specially with regard of the second law. Reserches relating on the connection of the second law with dynamical principles» (Part II. The law of the distribution of energy and its limitation). — Brit. Ass. Rep., 1894, p. 64—106. В этом заседании принимал участие Больцман, отвечая на различные критические замечания относительно кинетической теории. Дискуссия, касающаяся применимости кинетической теории, в частности теоремы о равномерном распределении энергии при изучении внутренней структуры молекул, к излучению и ко Вселенной в целом, а также специфики *H*-теоремы Больцмана, продолжалась затем на страницах «Nature».

British Association for Advancement of Science (BAAS) — Британская ассоциация содействия науке основана в 1831 г. в Йорке, и с тех пор ее заседания проводятся ежегодно (исключая периоды первой и второй мировых войн) в различных городах Англии.

² (с. 392). Culverwell Edw. P. On Watson's proof of Boltzmann's theorem on permanence of distribution. Калверуэлл (Culverwell, Edward Parnell, 1855—1931) — шотландский математик, с 1883 г. член Тринити-колледжа; в 1905—1915 гг. профессор педагогики в университете в Дублине. Ему принадлежат работы по вариационному исчислению. Калверуэлл ссылается на кн.: Watson H. The treatise on the kinetic theory of gases. 2ed., 1876, p. 43.

³ (с. 393). Bryan G. H. Prof. Boltzmann and the kinetic theory of gases. Бриан (Bryan, Georg Hartley, 1864—1928) — английский математик, в 1896—1926 гг. профессор прикладной математики. Автор учебников по термодинамике, алгебре, теории устойчивости, а также по проблемам рассеяния энергии.

⁴ (с. 394). *Burbury S H Boltzmann's minimum function*. Бэрбери (Burbury, Samuel Hakesley, 1831—1911) — английский математик и физик. Ему принадлежат работы по теории вероятностей, статистической механике, кинетической теории газов. Предложил название *H*-теоремы для больцмановского выражения энтропии через вероятности состояния

⁵ (с. 395) Условие *A* — предположение о числе столкновений или предположение о молекулярном хаосе

⁶ (с. 397) Лорд Солсбери (Salisbury, Robert Arthur Talbot, 1830—1903) — английский политический и государственный деятель, был президентом Британской ассоциации содействия науке

⁷ (с. 397). Лармор (Larmor, Joseph, 1857—1942) — английский физик и математик, в 1885—1903 гг профессор Кембриджского университета. Ему принадлежат работы в области электронной теории, строения материи и эфира, открыл ларморову прецессию

⁸ (с. 398) Уотсон (Watson, Henry William, 1827—1903) — английский физик. Занимался кинетической теорией газов. Автор популярного учебника «*The treatise on the kinetic theory of gases*» (Oxford, 1876).

⁹ (с. 398) Ссылка на доклад Бриана Report of a Committee., см. [1]

¹⁰ (с. 400). Фитцджеральд (Fitzgerald, George Francis, 1851—1901) — ирландский физик; с 1881 г. профессор натуральной и экспериментальной философии в Тринити-колледже; с 1883 г. член Королевского общества, в 1889 г. награжден медалью Общества

Фитцджеральд ссылается на статью Лоренца «*Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekullen*» (Wien Ber., 1887, Bd 95, S. 115)

¹¹ (с. 410) Ссылка на статьи Калверуэлла «*Note on Boltzmann's kinetic theory of gases*» и «*Sir W Thomson's adress to Section A, British Association, 1884*» (Phil Mag., 1890, vol 30, p 95)

¹² (с. 411) Ссылка на статью Лармора и Бриана «*Our knowledge of thermodynamics, specially with regard to the second law*» (Brit. Ass. Rep., 1891).

¹³ (с. 412) Ссылка на статью Тэта «*Foundations of the kinetic theory of gases*» (Edinb Roy Soc Proc., 1886, vol 13)

¹⁴ (с. 412). Ссылка на статью Лоренца «*Равновесие живой силы между молекулами газа*» (*Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekullen* — Wien Ber., 1887, Bd 95, S. 115)

¹⁵ (с. 415) Бошкович (Bošković, Rudger Josiph, 1711—1787) — натурфилософ, математик, астроном, физик, родом из Далмации

¹⁶ (с. 418) Гассиот (Gassiot, John Pieter, 1798—1877) — английский ученый, работал в области газовых разрядов (трубка Гассиота) и спектроскопии.

Дискуссия об основаниях статистической механики

¹ (с. 426) *H* теорема Больцмана, в которой он видел механическое обоснование второго закона термодинамики, вызвала существенные возражения Цермело, основанные на теореме Пуанкаре о возвращении замкнутой механической системы (если только она не находилась в некотором исключительном начальном состоянии) по истечении цикла Пуанкаре как угодно близко к своему исходному состоянию. Таким образом, если бы *H* была чисто динамической величиной, она не могла бы всегда убывать. В ходе спора между Цермело и Больцманом была выяснена причина, по которой гео-

рема Пуанкаре не имеет прямого отношения к теории необратимых процессов, а также установлен неаналитический характер H -кривой.

² (с. 434). *Poincaré H. Le mécanisme et l'expérience*. Пуанкаре трактует известное противоречие между механикой, уравнения которой обратимы, и вторым законом термодинамики, согласно которому Вселенная должна по истечении конечного времени прийти в равновесие. Преодоление этой трудности Пуанкаре видит в том, чтобы предположить, что Вселенная (или любая ее конечная область) не стремится необратимо к некоторому конечному состоянию, но просто находится в нем чрезвычайно долгое время, тем большее, чем больше рассматриваемая часть Вселенной. Тогда, возможно, будет наблюдаться переход тепла от холодного тела к горячему, который будет совершен без «демонов» Максвелла (*Knott C. G. Life and scientific work of P. G. Teit. Cambridge, 1911, p. 214*). См. у Пуанкаре: «Англичане предложили гипотезу совершенно другого рода...»

³ (с. 437). Цермело (Zermelo, Ernst Friedrich Ferdinand, 1871—1953) — немецкий математик, профессор Геттингенского, Цюрихского и Фрейбургского университетов. Важнейшие работы Цермело относятся к теории множеств. В 1908 г. Цермело дал общую аксиоматику канторовой теории множеств (семь аксиом) и доказал, что всякое множество может быть упорядочено. Он занимался также вариационным исчислением и вопросами применения теории вероятностей в физике. В статье «Об одной теореме динамики» Цермело показал, как применение теоремы возврата Пуанкаре ведет к невозможности существования необратимых процессов в кинетической теории газов. Между Цермело и Больцманом имела место плодотворная дискуссия по проблеме необратимости. Цермело подготовил немецкое издание «Элементарных принципов статистической механики» Гиббса.

⁴ (с. 437). Гельмгольцевская теория «моноциклических систем».

Гельмгольц определял полициклическую систему как динамическую систему, содержащую одно или более периодических или циклических движений. Если имеется только одно такое движение или если благодаря существованию определенных соотношений между скоростями различных частей систем все циклические движения можно выразить через одну координату, система называется моноциклической (*Helmholtz H. Studien zur Statik monocyklischer Systeme.— Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl. B., 1884, Bd. 159, S. 311, 755; Principien der Statik monocyklischer Systeme.— J. Math., 1884, vol. 97, p. 111, 317*). Гельмгольц предположил, что в таких системах потенциальная энергия зависит не от координат молекул, а только от скорости их изменения. Эти координаты молекул отличаются от «наблюдаемых» координат системы. Если состояние системы изменяется очень медленно (что соответствует обратимым изменениям в термодинамике), то предполагается, что «наблюдаемые» координаты изменяются незначительно. Гельмгольц рассматривал такие системы, пытаясь отыскать механический аналог второго закона термодинамики. Больцман исследовал моноциклические системы в статье «О свойствах моноциклических и подобных им систем» (*Über die Eigenschaften monocyklischer und anderer damit verwandter Systeme.— Wien. Ber., 1884, Bd. 90, S. 231*). В этой статье Больцман ввел термины «Ergoden» и «ergodische», подразумевая под «эргодами» множество идентичных систем с равновесным распределением по фазам.

⁵ (с. 444). Отвечая Цермело, Больцман указал, что для системы, состоящей из очень большого числа частиц, длительность цикла Пуанкаре чрезвычайно велика для того, чтобы можно было наблюдать предсказанную Пуанкаре периодичность. Опираясь

на свои прежние работы, Больцман повторяет свою точку зрения о H -кривой

В приложении к статье Больцман вычислил, через какой промежуток времени все молекулы, содержащиеся в 1 см^3 воздуха при нормальной плотности, вернутся к своим первоначальным положениям, с точностью до 10^{-7} см. Получилось чудовищное число $10^{10^{30}}$! Уже в 1915 г. Смолуховский указал, что вычисленное Больцманом «микроскопическое» время возврата гораздо больше, чем «макроскопическое» время, так как для наблюдателя молекулы неразличимы и для него безразлично, какая именно молекула окажется в данном элементе объема. Если учесть это, то доступные для наблюдения времена возврата получаются меньшими, но все же очень большими.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Представление Больцмана в действительные члены Берлинской академии наук

¹ (с. 558). Три вакансии, о которых идет речь, освободились после смерти действительных членов Берлинской академии И. Х. Поггендорфа (1796—1877), Г. В. Дове (1803—1879) и П. Т. Рисса (1803—1883)). Одна из этих вакансий была занята В. фон Бецольдом, избранным в 1886 г по предложению Кирхгофа. На две другие вакансии Гельмгольц предложил избрать Больцмана и Кундта (характеристика Кундта содержится в другом документе, подписанном теми же лицами).

² (с. 558). Кронекер (Kronecker, Leopold, 1823—1891) — немецкий математик, профессор Берлинского университета и член Берлинской академии наук (с 1861 г.). Ему принадлежат работы по алгебре, теории чисел, теории квадратичных форм и теории групп, исследования по арифметической теории алгебраических величин

Бецольд (Bezold, Wilhelm, von, 1837—1907) — немецкий метеоролог, профессор физики в Мюнхене В 1879—1885 гг. организатор и директор сети метеорологических станций Баварии. В 1885—1907 гг. директор Прусского метеорологического института в Берлине.

Сименс (Siemens, Ernst Werner, 1816—1892) — немецкий электротехник и предприниматель, член Берлинской академии наук (с 1874 г.). Основатель и главный владелец электротехнических концернов «Сименс и Гальске», «Сименс и Шуккерт» и др. Разработал принцип самовозбуждения электромагнитных генераторов (1867), создал ртутный эталон сопротивления (1860).

Представление Больцмана в члены-корреспонденты Российской академии наук

¹ (с. 559). Л. Больцман был избран членом-корреспондентом Российской академии наук 4 декабря 1899 г. по разряду физическому физико-математического отделения Представление было сделано Б. Голицыным и М. Рыкачевым 1 ноября 1899 г.

Голицын Борис Борисович (1862—1916) — русский физик, академик (с 1898 г.), автор работ по статистической термодинамике, по термодинамическому излучению, по теории критического состояния вещества С 1902 г. занимался организацией сети сейсмических служб России, дал метод определения очага землетрясения по данным одной сейсмической станции Сейсмографы его конструкции широко распространены.

Рыкачев Михаил Александрович (1841—1919) — русский метеоролог, академик (с 1896 г.), автор трудов по метеорологии, земному магнетизму, физической географии, воздухоплаванию

БИБЛИОГРАФИЯ *

I. НАУЧНЫЕ ТРУДЫ Л. БОЛЬЦМАНА

Статьи

- Über die Bewegung der Electricität in krummen Flächen.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1865, Bd. 52, S. 214—221.
- Über die mechanische Bedeutung der zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1866, Bd. 53, S. 195—220.
- Über die Anzahl der Atome in den Gasmolekülen und die innere Arbeit der Gasen.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1867, Bd. 56, S. 682—690.
- Über die Integrale linearer Differentialgleichungen mit periodischen Coëfficienten.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1868, Bd. 58, S. 54—59.
- Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1868, Bd. 58, S. 517—560.
- Lösung eines mechanischen Problems.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1868, Bd. 58, S. 1035—1044.
- Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. R. Most: «Ein neuer Beweis des zweiten Wärmegesetzes».—Ann. Phys. Chem. (Pogg. Ann.), 1869, Bd. 137, S. 495—503.
- Über die Festigkeit zweier mit Druck übereinandergesteckter cylindrischer Röhren.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1869, Bd. 59, S. 679—688.
- Über die von bewegten Gasmassen geleistete Arbeit.—Ann. Phys. Chem., 1870, Bd. 140, S. 254—263.
- Erwiderung an Hrn. Most.—Ann. Phys. Chem., 1870, Bd. 140, S. 635—644.
- Noch einiges über Kohlrausch's Versuch zur Bestimmung des Verhältnisses der Wärmecapacitäten von Gasen.—Ann. Phys. Chem., 1870, Bd. 141, S. 473—476.
- Über die Ableitung der Grundgleichungen der Capillarität aus dem Principe der virtuellen Geschwindigkeiten.—Ann. Phys. Chem., 1870, Bd. 141, S. 582—590.
- Über die electrodynamische Wechselwirkung der Theile eines electrischen Stromes von veränderlicher Gestalt.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1870, Bd. 60, S. 69—87; Ztschr. Math. Phys., 1870, Bd. 15, S. 16—32.
- Über eine neue optische Methode, die Schwingungen tönender Luftsäulen zu analysiren [mit A. Toepler].—Ann. Phys. Chem., 1870, Bd. 141, S. 321—352.
- Zur Priorität der Auffindung der Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und dem Principe der kleinsten Wirkung.—Ann. Phys. Chem., 1871, Bd. 143, S. 211—230.
- Über die Druckkräfte, welche auf Ringe wirksam sind, die in bewegte Flüssigkeit touchen.—Crelle J. Math., 1871, Bd. 73, S. 111—134.
- Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1871, Bd. 63, S. 397—418.
- Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1871, Bd. 63, S. 679—711.
- Analytischer Beweis des 2 Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1871, Bd. 63, S. 712—732.
- Über das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1872, Bd. 66, S. 213—219.
- Resultate einer Experimentaluntersuchung über das Verhalten nicht leitender Körper unter dem Einflusse electrischer Kräfte.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1872, Bd. 66, S. 256—263.
- Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1872, Bd. 66, S. 275—370.
- Über Maxwell's Elektrizitätstheorie.—In: Steiermark, Mittheil. 25—35, 1873.

* Составлена О. В. Кузнецовой.

- Experimental-Untersuchung über die electrostatische Fernwirkung dielectricischer Körper.—Wien Akad Sitzungsber., 1873, Bd 61, S. 81—155
- Experimentelle Bestimmung der Dielectricitätsconstante von Isolatoren.—Wien Akad. Sitzungsber., 1873, Bd 67, S 17—80; Pogg. Ann (Ann Phys. Chem.), 1874, Bd 151, S 482—506, 531—572
- Über den Zusammenhang zwischen der Drehung der Polarisationssebene und der Wellenlänge der verschiedenen Farben — Ann Phys. Chem (Pogg Ann, Jubelband), 1874, Bd 153, S 128—134.
- Experimentaluntersuchung über das Verhalten nicht leitender Körper unter dem Einflusse elektrischer Kräfte — Ann. Phys Chem, 1874, Bd 153, S 525—534.
- Experimentelle Bestimmung der Dielektricitätsconstante von Isolatoren — Wien Akad Sitzungsber, 1873, Bd 67.
- Experimentelle Bestimmung der Dielektricitätsconstante einige Gase — Wien Akad Sitzungsber, 1874, Bd 69, S 795—813, Ann Phys Chem, 1875, Bd 155, S 403—422
- Zur Theorie der elastischen Nachwirkung — Wien Akad Sitzungsber, 1874, Bd 70, S. 275—306, Ann Phys Chem (Ergänz.), 1878, Bd 7, S 624—654, Bd 5, S 430—432
- Über einige an seinen Versuchen über die elektrostatische Fernwirkung dielektrischer Körper anzubringende Correctionen — Wien Akad Sitzungsber, 1874, Bd 70, S 307—341
- Über die Verschiedenheit der Dielektricitätsconstante des Krystallisierten Schwefels nach verschiedenen Richtungen — Wien Akad Sitzungsber, 1874, Bd 70, S 342—366
- Vorläufige Mittheilung einer Messung der Dielektricitäts-Constante einiger Gase — Wien Anzeiger, 1874, Bd 11, S 96—97.
- Über das Wärmegleichgewicht von Gasen auf welche äussere Kräfte wirken — Wien Akad Sitzungsber, 1876, Bd 72, S 427—457
- Über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken — Wien Akad Sitzungsber, 1875, Bd 72, S 427—457.
- Bemerkungen über die Wärmeleitung der Gase — Wien Akad Sitzungsber, 1875, Bd 72, S 458—470
- Zur Integration der partiellen Differentialgleichungen 1 ste Ordnung — Wien Akad Sitzungsber, 1875, Bd. 72, S 471—483
- Spiegelbeobachtung mit sehr kleinen Spiegeln — Dtsch. Natf. Tagebl, 1875, S 209.
- Bemerkungen über die Wärmeleitung der Gase — Wien Akad Sitzungsber, 1876, Bd 72, S 458—470, Ann. Phys. Chem, 1876, Bd 157, S 457—469
- Zur Integration der partiellen Differentialgleichungen 1 ste Ordnung — Wien Akad Sitzungsber, 1876, Bd 72, S 471—483.
- Über die Aufstellung und Integration der Gleichungen, welche die Molekularbewegung in Gasen bestimmen — Wien Akad Sitzungsber, 1877, Bd 74, S 503—552
- Über die Natur der Gasmoleküle — Wien Akad Sitzungsber, 1877, Bd 74, S 553—560, Ann Phys Chem, 1877, Bd 160, S 175—176, Phil. Mag., 1877, Bd 3, S 320
- Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie — Wien Akad Sitzungsber, 1877, Bd 75, S 62—100
- Über eine neue Bestimmung einer auf die Messung der Moleküle Bezug habenden Grösse aus der Theorie der Capillarität — Wien Akad Sitzungsber, 1877, Bd 75, S 801—813
- Remarques au sujet d'une communication de M Maurice Lévy, sur une loi universelle relative à la dilatation des corps — C r Acad sci P, 1878, vol 87, p 593
- Nouvelles remarques au sujet des communications de M Maurice Lévy, sur une loi universelle relative à la dilatation des corps — C r Acad sci. P, 1878, vol 87, p 773
- Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der Mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Satzen über das Wärmegleichgewicht — Wien Akad Sitzungsber, 1878, Bd. 76, S 373—435, Ann Phys Chem (Beibl), 1879, Bd 3, S 166—174
- Über einige Probleme der Theorie der elastischen Nachwirkung und über eine neue Methode, Schwingungen mittels Spiegelablesung zu beobachten, ohne den schwingenden Körper mit einem Spiegel von erheblicher Masse zu belasten — Wien Akad Sitzungsber, 1878, Bd 76, S 815—842

- Weitere Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1878, Bd. 78, S. 7—46; Wien. Anzeiger, 1878, Bd. 15, S. 115—117.
- Über die Beziehung der Diffusionsphänomene zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1879, Bd. 78, S. 733—763.
- Die Inductionsströme in Telephon: vorläufige Anzeige.—Wien. Anzeiger, 1879, Bd. 16, S. 71—73.
- Erwiderung auf die Notiz des Herrn O. E. Meyer: Über eine veränderte Form etc.—Ann. Phys. Chem., 1880, Bd. 11, S. 529—534.
- Über die auf Diamagnete wirksamen Kräfte.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1880, Bd. 80, S. 687—714.
- Zur Theorie der Gasreibung.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1880, Bd. 81, S. 117—158; 1882, Bd. 84, S. 40—135; 1230—1263; Wien. Anzeiger, 1880, Bd. 17, S. 11—13.
- Zur Theorie der sogenannte elektrischen Ausdehnung oder Elektrostriction.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1881, Bd. 82, S. 826—839.
- Entwicklung einiger zur Bestimmung der Diamagnetisierungszahl nützlichen Formeln.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1881, Bd. 83, S. 576—587.
- Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1882, Bd. 84, S. 136—145.
- Einige Experimente über den Stoss von Cylindern.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1882, Bd. 84, S. 1225—1229; Ann. Phys. Chem., 1882, Bd. 17, S. 343—347.
- Vorläufige Mittheilung über Versuche um Schallschwingungen direct zu photographieren.—Wien. Anzeiger, 1882, Bd. 19, S. 242—243.
- Zu K. Strecker's Abhandlungen: Die specifische Wärme der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Iod u. s. w.—Ann. Phys. Chem., 1883, Bd. 18, S. 309—310.
- Zur Theorie der Gasdiffusion.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1883, Bd. 86, S. 63—99; 1884, Bd. 88, S. 835—860.
- Über das Arbeitsquantum, welche bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann.—Wien. Anzeiger, 1883, Bd. 20, S. 204; Wien. Akad. Sitzungsber., 1884, Bd. 88, S. 861—896.
- Über eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze.—Ann. Phys. Chem., 1884, Bd. 22, S. 31—39, 616.
- Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie.—Ann. Phys. Chem., 1884, Bd. 22, S. 291—294.
- Über die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen Gastheorie auf anziehende Kräfte allein.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1884, Bd. 89, S. 714—722.
- Über die Eigenschaften monocyclischer und anderer damit verwandter Systeme.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1885, Bd. 90, S. 231—245; Crelle J. Math., 1885, Bd. 98, S. 68—94.
- Über einige Fälle, wo die lebendige Kraft nicht integrierender Nenner des Differentials der zugeführten Energie ist.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1886, Bd. 92, S. 853—875.
- Bemerkung zu dem Aufsatze des Hrn. Lorange über einen Gegenstand der Electrodynamik.—Ann. Phys. Chem., 1886, Bd. 92, S. 598—603.
- Neuer Beweis eines von Helmholtz aufgestellten Theorems betreffend die Eigenschaften monocyclischer Systeme.—Göttingen Nachr., 1886, S. 209—213.
- Über die von Pebal in seiner Untersuchung des Euechlorins verwendeten unbestimmten Gleichungen.—Liebig's Ann., 1886, Bd. 232, S. 121—124.
- Zur Berechnung der Beobachtungen mit Bunsen's Eiscalorimeter.—Liebig's Ann., 1886, Bd. 232, S. 125—128.
- Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.—Wien. Almanach, 1886, Bd. 36, S. 225—259.
- Vorläufige Notiz über allgemeine Gleichungen für die Electricitätsbewegung.—Wien. Anzeiger, 1886, Bd. 23, S. 77—80.
- Weitere Notiz über das Integrale für eine Kreisförmige Platte.—Wien. Anzeiger, 1886, Bd. 23, S. 113—114.
- Über die Wirkung des Magnetismus auf elektrische Entladungen in verdünnten Gasen.—Wien. Anzeiger, 1886, Bd. 23, S. 217—219.
- Über die zur theoretischen Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1887, Bd. 94, S. 613—643; Phil. Mag., 1887, vol. 23, p. 305—333.

- Zur Theorie des von Hall entdeckten elektromagnetischen Phänomens — Wien. Akad. Sitzungsber., 1887, Bd. 94, S. 664
- Über einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend nicht umkehrbare elektrolytische Processe — Wien. Akad. Sitzungsber., 1887, Bd. 95, S. 935—941.
- Einige kleine Nachträge und Berichtigungen — Ann. Phys. Chem., 1887, Bd. 31, S. 139—140
- Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik — Grelle J. Math., 1887, Bd. 100, S. 201—212.
- Neuer Beweis zweier Sätze über das Wärmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen — Wien. Akad. Sitzungsber., 1887, Bd. 95, S. 153—164.
- Versuch einer theoretischen Beschreibung der von Prof. Albert von Ettingshausen beobachteten Wirkung des Magnetismus auf die galvanische Wärme — Wien. Anzeiger, 1887, Bd. 24, S. 71—74
- Über einige Fragen der kinetischen Gastheorie — Wien. Akad. Sitzungsber., 1888, Bd. 96, S. 891—918
- Zur Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen — Wien. Akad. Sitzungsber., 1888, Bd. 96, S. 1258—1297.
- Über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen progressiver und Rotationsbewegung bei Gasmolekülen. — Berlin. Akad. Sitzungsber., 1888, S. 1395—1408
- Über das Verhältniss der Grösse der Moleküle zu dem von der Valenzen eingenommenen Raume — Chem. Centralblatt, 1889, Bd. 60, T. II, S. 677—678
- Über die Hertz'schen Versuche — Ann. Phys. Chem., 1890, Bd. 40, S. 399—400.
- Die Hypothese Van't Hoff's über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie — Ztschr. Phys. Chem., 1890; Bd. 6, S. 474—480, 1891, Bd. 7, S. 88—90.
- Über einige Fragen der Maxwell'schen Electricitätstheorie — Dtsch. Natf. Verh., 1891, Bd. 64, T. 2, S. 29—34; Ann. Phys. Chem., 1893, Bd. 48, S. 100—107
- Über ein mechanisches Modell zur Veranschaulichung der Anwendung der Lagrange'schen Bewegungsgleichungen in der Wärme und Electricitätslehre — Dtsch. Math. Verh. Jahresber., 1892, Bd. 1, S. 53—55
- Über das den Newton'schen Farbenringen analoge Phänomen beim Durchgang Hertz'scher elektrischer Planwellen durch planparallele Metallplatten — München. Akad. Sitzungsber., 1893, Bd. 22, S. 53—70
- Über ein Medium, dessen mechanische Eigenschaften auf die von Maxwell für den Elektromagnetismus aufgestellten Gleichungen führen — München. Akad. Sitzungsber., 1893, Bd. 22, S. 279—301.
- III Theil der Studien über Gleichgewicht der lebendigen Kraft — München. Akad. Sitzungsber., 1893, Bd. 22, S. 329—358.
- Über die neueren Theorien der Electricität und des Magnetismus — Dtsch. Natf. Verh., 1893, T. 2, H. 1, S. 34—35
- Der aus den Sätzen über Wärmegleichgewicht folgende Beweis des Princips des letzten Multiplikators in seiner einfachsten Form — Math. Ann., 1893, Bd. 42, S. 374—376
- Über das Notiz des Hrn. Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle. — Ztschr. Phys. Chem., 1893, Bd. 11, S. 751
- On the methods of theoretical physics — London Phys. Soc. Proc. 1894, vol. 12, p. 336—345, Phil. Mag., 1893, vol. 36, p. 37—44
- Über die Beziehung der Aequipotentiallinien und der magnetischen Kraftlinien — München. Akad. Sitzungsber., 1894, Bd. 23, S. 119—127.
- Über die Bestimmung der absoluten Temperatur — München. Akad. Sitzungsber., 1894, Bd. 23, S. 321—328
- On the application of the determinantal relation to the kinetic theory of polyatomic gases — Brit. Ass. Rep., 1894, p. 102—106
- On Maxwell's method of deriving the equations of hydrodynamics from the kinetic theory of gases — Brit. Ass. Rep., 1894, p. 579
- Über Luftschiffahrt — Dtsch. Natf. Verh., 1894, T. 1, S. 89—96
- Über Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen — München. Akad. Sitzungsber., 1895, Bd. 24, S. 207—210.
- Über die mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich Berührender Körper [mit G. H. Bryan]. — Proc. Phys. Soc. London, 1894, vol. 13

- Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionscoefficienten.—München. Akad. Sitzungsber., 1895, Bd. 24, S. 211—217.
- Nochmals das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten — Ann. Phys Chem, 1895, Bd 55, S. 223—224, München Akad. Sitzungsber., 1896, Bd 25, S. 25—26.
- On certain question of the theory of gases — Nature, 1894—1895. vol. 51, p. 413—415, 581
- On the minimum theorem in the theory of gases — Nature, 1895, vol 52, p. 221
- Ein Wort der Mathematik an die Energetik — Ann Phys Chem, 1896, Bd. 57, S. 39—71.
- Entgegnung auf die Warmetheoretischen Betrachtungen des Hrn Zermelo — Ann. Phys Chem, 1896, Bd 57, S. 773—784.
- Zur Energetik — Ann. Phys. Chem, 1896, Bd 58, S. 595—598
- Sur la théorie des gaz — C r Acad sci, P, 1896, vol 122, p. 1173, 1314.
- Über die Berechnung der Abweichungen der Gase vom Boyle-Charles'schen Gesetz und die Dissociation derselben — Wien Akad. Sitzungsber., 1896, Bd. 105, S. 695—706
- Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaften — Ann. Phys. Chem, 1897, Bd 60, S. 231; P. S., S. 141—157
- Zu Hrn Zermelo's Abhandlung «Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge» — Ann Phys Chem, 1897, Bd 60, S. 392—398, 776
- Über Rotationen im constanten electrischen Felde — Ann Phys Chem, 1897, Bd 60, S. 399—400
- Nochmals über die Atomistik — Ann Phys Chem, 1897, Bd 61, S. 790—793
- Über irreversible Strahlungsvorgänge — Berlin Akad. Sitzungsber., 1897, S. 660—662, 1016—1018
- Kleinigkeiten aus dem Gebiete der Mechanik — Dtsch Natf. Verh., 1897, T. 2, H. 1, S. 26—29
- Some errata in Maxwell's paper «On Faraday's lines of Force» — Nature, 1897—1898, vol. 57, p. 77—79
- Über einen mechanischen Satz Poincaré's — Wien Akad. Sitzungsber., 1897, Bd 106, S. 12—20.
- Über die Frage nach der objectiven Existenz der Vorgänge in der unbelebten Natur.—Wien. Akad. Sitzungsber., 1897, Bd. 106, S. 83—109.
- Theories of electricity and magnetism.—Electrician, 1898, vol 40, p. 55.
- Über vermeintlich irreversible Strahlungsvorgänge — Berlin. Akad. Sitzungsber., 1898, S. 182—187.
- Zur Energetik — Dtsch. Natf. Verh., 1896, T. 2, H. 1, S. 65—67
- Anfrage, die Hertz'sche Mechanik betreffend — Dtsch Natf. Verh., 1898, T. 2, H. 1, S. 67
- Vorschlag zur Festlegung gewisser physikalischer Ausdrücke — Dtsch Natf. Verh., 1898, T. 2, H. 1, S. 67—68
- Über die kinetische Ableitung der Formeln für den Druck des gesättigten Dampfes, für den Dissociationsgrad von Gasen und für die Entropie eines das van der Waals'sche Gesetz befolgenden Gasen — Dtsch Natf. Verh., 1898, T. 2, H. 1, S. 74.
- Über die sogenannte *H*-Curve.—Math. Ann., 1898, Bd 50, S. 325—332.
- Sur le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz — C r Acad. sci. P., 1898, vol. 127, p. 1009—1014
- Über einige meiner weniger bekannten Abhandlungen über Gastheorie und deren Verhältnis zu derselben — Dtsch Math. Verh. Jahresber., 1899, Bd. 6, H. 1, S. 130—138.
- Kleinigkeiten aus dem Gebiete der Mechanik — Dtsch. Math. Verh. Jahresber., 1899, Bd 6, H. 1, S. 138—142.
- Eine Anfrage, betreffend ein Beispiel zu Hertz'sche Mechanik — Dtsch Math. Verh. Jahresber., 1899, Bd 7, H. 2, S. 76.
- Über die Zustandsgleichung van der Waals On the characteristic equation of van der Waals — Amsterdam, AK. Versl., 1899, vol 7, p. 477—484, Amsterdam, AK. Proc., 1899, vol 1, p. 398—404
- Über eine Modification der van der Waals'schen Zustandsgleichung [mit H. Mache] — Wien Anzeiger, 1899, Bd 36, S. 87—88
- Über die Bedeutung der Konstante *b* des van der Waals'schen Gesetzes [mit H. Mache] — Phill. Trans. Soc. Cambridge, 1899, vol 18, p. 91—93
- Über die Entwicklung der Methoden der theoretischen Physik in Neuer Zeit — Dtsch Natf. Verh., 1899, T. 1, S. 99—122. Dtsch Math. Verh. Jahresber., 1900, Bd 8, H. 1, S. 71—95

- Gedenkrede auf Joseph Loschmidt — Phys. Ztschr., 1900, Bd 1, S 254—257, 264—267
- Festrede, gehalten am 5. November 1899 anlässlich der Enthüllung des Genkmals des Universitätsprofessors Dr J Loschmidt — Phys. Ztschr., 1900, Bd 1, S 169—171, 180—182
- Die Druckkräfte in der Hydrodynamik und die Hertzsche Mechanik — Ann. Phys., 1900, Bd 1, S 673—677.
- Notiz über die Formel für den Druck der Gase — Arch. Nederland. Haarlem, 1900, Bd 5, S 76—77.
- Zur Geschichte unserer Kenntniss d. inneren Reibung und Wärmeleitnug in verdünnten Gasen. — Phys. Ztschr., 1900, Bd 1, S 213.
- Über das Exnersche Elektroskop [mit Arthur Boltzmann, Sohn des Ludwig Boltzmann]. — Phys. Ztschr., 1905, Bd 6 S 2
- Eugen von Lommel — Jahresber. Dtsch. Math. Verh., 1900, Bd. 8, S 47—53
- Über die Form der Lagrangeschen Gleichungen für nichtholonome, generalisierte Koordinaten — Wien Akad. Sitzungsber., 1902, Bd 111, S 1603
- Model — Enc. Brit. Ed. 10, 1902 — In *Boltzmann L. Theoretical Physics and Philosophical Problems* Boston Reid Comp., 1974, p. 213—222
- Kinetische Theorie der Materie [mit J. Nabl]. — In *Enz. d. Math. Wiss.* Leipzig, 1905, Bd 1, H 4, S. 493—557
- Briefe L. Boltzmanns an H. von Helmholtz — NTM, Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin, Leipzig Teubner, 1968, H 12, S 125—131
- und mathematisch-physikalischer Modelle, Apparate und Instrumente München, 1892, P. S., S 1—10
- Über Maxwells Elektrizitätstheorie — Mitteil. des naturwissenschaftlichen Vereins in Graz, August 1873; P. S., S 11—24
- Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Vortrag, gehalten in der feierlichen Sitzung der Kaiserlichen Akad. d. Wiss. am 29. Mai 1886 — P. S., S 25—50
- Gustav Robert Kirchhoff Festrede zur Feier des 301. Gründungstages der Karl-Franzens Universität zu Graz, gehalten am 15. Nov. 1887 — P. S., S 51—75
- Über die Bedeutung von Theorien. Erwiderung auf die Abschiedsworte von A. Tewes und H. Streintz bei der Berufung nach München, am 16. Juli 1890 in Graz gesprochen — P. S., S 76—80
- Über Luftschiffahrt. Vortrag, gehalten in der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1894 — P. S., S. 81—91
- Josef Stefan Rede, gehalten bei der Enthüllung des Stefan-Denkmal am 8. Dez. 1895 — P. S., S 92—103
- Ein Wort der Mathematik an die Energetik — Ann. Phys. Chem., 1896, Bd. 57, S. 39, P. S., S 104—136
- Zur Energetik — Ann. Phys. Chem., 1896, Bd 58, S 595, P. S., S. 137—140
- Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaften — Ann. Phys. Chem., 1897, Bd 60, S 231, P. S., S 141—157.
- Nochmals über die Atomistik — Ann. Phys. Chem., 1897, Bd 61, S 790, P. S., S. 158—161
- Über die Frage nach der objektiven Existenz der Vorgänge in der unbelebten Natur — Wien. Ber., 1897, Bd 106, S 83—109, P. S., S. 162—187.
- Röntgens neue Strahlen. — Electro-Techniker, Organ für angewandte Elektrizität XV Jahrg., 1896, Bd 14, S 385, P. S., S 188—197
- Über die Entwicklung der Methoden der theoretischen Physik in neuerer Zeit. Vortrag, gehalten auf der Münchener Naturforscherversammlung,

Книги

- I Vorlesungen über die Maxwellsche Theorie der Electricität und des Lichtes Leipzig J. A. Barth, 1891—1893 Bd 1—2
- II Vorlesungen über Gastheorie Leipzig J. A. Barth, 1895—1898. Bd 1—2, рус. пер. Лекции по теории газов. М. ГИТТЛ, 1956, 554 с.
- III Vorlesungen über die Principe der Mechanik Leipzig J. A. Barth, 1897—1904, Bd 1—2
- IV Populäre Schriften (P. S.) Leipzig J. A. Barth, 1905 435 S
- Über die Methoden der theoretischen Physik — Katalog mathematischer

- Freitag, den 22. September 1899.— P. S., S. 198—227.
- Zur Erinnerung an Josef Loschmidt: Einem Wunsche ihrer Mitglieder entsprechend, wurde in der Sitzung vom 29. Oktober 1895 diese Gedenkrede gehalten — P. S., S. 228—252.
- Über die Grundprinzipien und Grundgleichungen der Mechanik: Vorlesungen, gehalten an der Clark-University im Jahre 1899 (Vier Vorlesungen) — P. S., S. 253—307
- Über die Prinzipien der Mechanik Antritts-Vorlesungen November 1900 und Oktober 1902 gehalten in Leipzig und Wien — P. S., S. 308—337.
- Ein Antrittsvortrag zur Naturphilosophie — Die Zeit, 11. Dec 1903; S. P., S. 338—344
- Über statistische Mechanik. Vortrag, gehalten beim Wissenschaftlichen Kongres in St. Louis, 1904 — P. S., S. 345—363
- Entgegnung auf einen von Prof. Ostwald über das Glück gehaltenen Vortrag. Wien. philosophischen Gesellschaft, 1904 — P. S., S. 364—378
- Besprechung des Lehrbuches der theoretischen Chemie von Wilhelm Vauquelin (B., 1903).— Ztschr. Angew Chem., P. S., S. 379—384.
- Über eine These Schopenhauers Vortrag, gehalten vor der philosophischen Gesellschaft in Wien, 21 Jan 1905 — P. S., S. 386—402.
- Reise eines deutschen Professors ins Eldorado — P. S., S. 403—435
- V. Wissenschaftliche Abhandlungen Leipzig J. A. Barth, Bd. I (1865—1874), 1909 (652 S.); Bd. II (1875—1881), 1909 (595 S.), Bd. III (1882—1905), 1909 (706 S.).
- Über statistische Mechanik. Vortrag, gehalten beim Wissenschaftlichen

II. ЛИТЕРАТУРА О Л. БОЛЬЦМАНЕ

- Festschrift Ludvig Boltzmann gewidmet zum Sechzigsten Geburtstag 20 Februar 1904. Leipzig: J. A. Barth, 1904
- Bryan G. H. Obituary of Boltzmann — Nature, 1906, vol. 74, p. 569; Ztschr. Phys. Chem., 1906, Bd. 19, S. 357—360.
- Poincaré H. Allocution de la séance publique annuelle du 17 décembre 1906.— C. r. Acad. sci. P., 1906, p. 997.
- Voigt W. Ludwig Boltzmann — Phys. Ztschr., 1906, Bd. 7, S. 649; Göttingen Nachr., 1907, S. 69—82.
- Lampa A. Ludwig Boltzmann — Naturwiss. Rundsch., 1906, Bd. 21, S. 552—553.
- Mach E. Ludwig Boltzmann — Die Zeit, N 1420, Abendblatt, Sept. 7, 1906, col. 2.
- Lorentz H. A. Ludwig Boltzmann: Gedächtnisrede, gehalten in der Sitzung d. D. Phys. Ges. am 17 Mai 1907; Ber. d. D. Phys. Ges. 5, 1907, S. 206—238.
- Garbasso A. Nekrolog auf Ludwig Boltzmann.— Nouv. Cim., 1907, vol. 13, p. 145—155
- Ehrenfest P. Ludwig Boltzmann.— Math. Naturwiss. Blätter, 1909, 6, Coll. Sci. Pap., 1959, 12.
- Ostwald W. Grosse Männer. Leipzig, 1909, S. 401—408
- Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik — Enz. d. Math. Wiss., Bd. IV, S. 32, Leipzig, 1911; The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics, Ithaca: N. Y., 1959
- Jäger G. Ludwig Boltzmann — In Neue Österreichische Biographie, 1925, Bd. 2, S. 117—137
- Lenard P. Grosse Naturforscher. München, 1929, S. 291—298
- Васильев С. Ф. Предисловие.— В кн.: Больцман Л. Очерки методологии физики. Изд. Тимирязевск. научно-исслед. ин-та изучения и пропаганды естествознания с точки зрения диалектического материализма М., 1929, с. 5—30.
- Рубановский А. Методы физической статистики. М.; Л.: ОНТИ, 1934, с. 48—76.
- Schrödinger E. The statistical law in nature — Nature, 1944, vol. 153, p. 704—705
- Sommerfeld A. Das Werk Boltzmanns — Wien Chem. Zeit., 1944, Bd. 47, S. 25.
- Flamm L. Die Persönlichkeit Boltzmanns — Wien Chem. Zeit., 1944, Bd. 47, S. 28
- Laue M. Zu Ludwig Boltzmanns 100 Geburtstage — Forsch. und Fortschr., 1944, Bd. 20, N 4—6, S. 46—47.

- Planck M.* Wissenschaftliche Selbstbiographie Leipzig, 1948
- Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической механики. М.; Л. 1950
- Broda E.* Ludwig Boltzmann Mensch, Physiker, Philosoph. Vienna, 1955, B, 1957
- Sommerfeld A.* Boltzmann, Ludwig — Neue deutsche Biographie, 1955, Bd 2, S 436—437.
- Ter-Haar D.* Foundations of statistical mechanics — Rev. Mod. Phys., 1955, vol 27, p. 289
- Reichenbach H.* The direction of time — Berkley. Univ. Calif Press, 1956
- Brout A. M.* Statistical Mechanics of irreversible processes P. VIII. Boltzmann equation — Physica, 1956, vol 22, p. 509—524
- Thirring H.* Ludwig Boltzmann in seiner Zeit — Naturwiss Rundsch., 1957, Bd. 10, S 411—415.
- Франкфурт У. И.* Из истории второго начала термодинамики — Труды ИИЕТ АН СССР, 1957, т 19, с 589—592, 599—601.
- Брода Э.* Людвиг Больцман — Вопр истории естеств и техн., 1957, вып 4, с 47—54
- Баклаев В. Г. Л.* Больцман и гипотеза квантов энергии М. Планка — Вопр. истории естеств. и техн., 1957, вып. 4, с. 167—168.
- Боголюбов Н. Н., Саночкин Ю. В.* Людвиг Больцман — УФН, 1957, т. 61, с 2
- Давыдов Б. И.* Великий физик — УФН, 1957, т 61, с 7.
- Флам Л.* Памяти Людвиг Больцмана — УФН 1957, т. 61, с. 17.
- Dugas R.* La théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes Neuchatel Paris, 1959, Préface par Louis de Broglie
- Полак Л. С.* Вариационные принципы механики, их развитие и применение в физике М. Физматгиз 1960, гл. 5
- Jakubowski P.* Der Historische Platz der Philosophischen Anschauungen von Ludwig Boltzmann — Wissensch Ztschr. Univ. Rostock, 1960, Bd 29, S 71—80
- Hermann A.* Grosse Physiker Stuttgart Battenberg, 1960.
- Thirring H.* Der Weg der theoretischen Physik von Newton bis Schrödinger Wien Springer, 1962, S. 6—9
- Терлецкий Я. Н.* Космологическая концепция Больцмана, ее значение и дальнейшее развитие — В кн История и методология естественных наук М.: изд-во МГУ, 1963, вып. 2 (Физика), с. 114—120.
- Bernhardt H.* Der Umkehrerwand gegen das H-Theorem und Boltzmanns statistische Deutung der Entropie — N. T. M., 1967, vol 4, N 10, p 35—44
- Brush S. G.* Foundations of Statistical Mechanics, 1845—1915 — Arch. Hist. Exact Sci., 1967, Bd. 4, S. 145—183.
- Brush S. G.* Mach and atomism — Syntheses, 1968, vol 18, p 192—215
- Гельфер Я. М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М., 1969, т 1, с 348—414
- Brush S. G.* Boltzmann Ludwig, — In Dictionary of Scientific Biography/Ed Gilispie, 1970, vol 2, p. 260—268
- Klein M. J.* Paul Ehrenfest The making of a theoretical physicist Amsterdam, North-Holland Publ. 1970, p. 111—112
- Tomas M.* Filosoficky portrét Ludwiga Boltzmann. Prague. Academia, 1970
- Эренфест П.* Людвиг Больцман. — В кн Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 190.
- Лоренц Г. А.* Людвиг Больцман. — Там же, с. 203.
- Лауэ М.* К столетию со дня рождения Людвиг Больцмана — Там же, с. 235.
- Боголюбов Н. Н., Саночкин Ю. В.* Людвиг Больцман — Там же, с 239
- Давыдов Б. И.* Великий физик. — Там же, с 254.
- Флам Л.* Памяти Людвиг Больцмана — Там же, с. 263.
- Зубарев Д. Н.* Дальнейшее развитие теории кинетического уравнения Больцмана в работах Н. Н. Боголюбова — Там же, с 268
- Брода Э.* Людвиг Больцман. — Там же, с. 271
- Франкфурт У. И., Френк А. М.* Научное творчество Больцмана. — Там же, с 338
- Френк А. М.* Теория теплового излучения в работах Больцмана. — Там же, с. 350
- Шраер М. Г.* О работе Больцмана, относящейся к движению постоянного тока по сферической поверхности — Там же, с 359.
- Geymonat L.* Storia del pensiero filosofico Milano Garzanti, 1971

- Hiebert E.* The energetics controversy and the new thermodynamics.— In: Perspectives in the History of Science and Technology. Oklahoma, 1971, p. 67—86
- Blackmore J.* Ernst Mach His Work, Life and Influence Univ. Calif Press (Berkeley), 1972, p. 208—242
- Klein M. J.* The development of Boltzmann's statistical ideas.— In: 100 years of the Boltzmann equation Acta Physica Austriaca Wien; N J: Springer, 1973, S 53
- Flamm D.* Life and personality of Ludwig Boltzmann — Acta Physica Austriaca, 1973, S 3.
- Broda E.* Philosophical Biography of Ludwig Boltzmann — In: 100 years of the Boltzmann equation — Acta Physica Austriaca, 1973, S 17
- Elkana Y.* Boltzmann's scientific research programme and its alternatives — In: Some aspects of the Interaction between science and philosophy N Y: Humanities Press, 1974, p. 243—279
- Groot S. R. de* Foreword in «L Boltzmann Theoretical Physics and Philosophical Problems» N. Y., 1974, p IX—XIII
- Кузнецова О. В.* Формирование основных положений классической статистической механики Дис. . канд физ.-мат. наук. М, ИИЕТ АН СССР, 1975
- Forman P. L., Heilbron J. L., Weart S.* Physics circa 1900 — Hist. Stud in the Phys Sci, 1975, vol 5, p. 5—185
- Кузнецова О. В.* К истории установления связи энтропии системы с вероятностью ее состояния — Тр 16 й научн конф. аспирантов и м. н. с. ИИЕТ АН СССР М, 1976, с 47—59
- Brush S. G.* The kinetic theory Book 1—2 North-Holland Publ Comp, 1976
- Kuhn T. S.* Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894—1912 Oxford, N Y Pergamon Press, 1978
- Broda E.* Ludwig Boltzmann — Physik in unserem Zeit, 1979, Bd 10, N 3, S 79—84
- Кузнецова О. В.* Людвиг Больцман от атомистики к статистической механике — Вопр истории естеств и техн., 1981, № 3, с. 122—126
- Kenneth G. Denbeegh.* Three concepts of time B; N. Y: Springer-Verl, 1981
- Hoyer U.* Von Boltzmann zu Planck Arch Hist. Exact Sci, 1980, vol 23 N 1, p 47—86
- Hoyer U.* Kinetische Gastheorie und Boltzmannsches Prinzip — Praxis der Naturwiss Bd Physik, 1978, S 29—34
- Grunwald M.* Boltzmanns Verteidigung des Materialismus in der ausbrechenden «Krise der Physik» — NTM, B. 1963 Beiheft 1963, S 119—139
- Grunwald M.* Boltzmann, Ludwig E — In Philosophenlexikon B, 1982, S 116—120
- Steibring H.* Zur Entwicklung des Wahrscheinlichkeitsbegriffes Das Anwendungsproblem in der Wahrscheinlichkeitstheorie aus didaktischer Sicht Bielefeld Institut für Didaktik der Mathematik der Universität Bielefeld, Materialien und Studien, 1980, Bd. 18, S. 154—235
- Hiebert E.* Boltzmanns conception of theory construction the promotion of pluralism, provisiolism and pragmatism — In Pisa Conf Proc /Eds J. Hintikka et al. Dordrecht, 1980, vol. 11, p 175—198
- Flamm L.* Der Entropiesatz und das Leben 100 Jahre Boltzmannsches Prinzip — In Naturwiss Rundschau, 1979, Bd 32 H 6, S 225—239
- Kelbg G., Jakubowski P.* 100 Jahre Statistische Entropie — In: Rostocker Physikalische Manuscripte, 1977, H 2, S 5—21
- Flamm D.* Life and personality of Ludwig Boltzmann — Acta Phys Austriaca, 1979 Suppl X, S 3—16
- Elkana Y.* Boltzmann's scientific research program and its alternatives — In Interaction between Science and Philosophy N Y, 1974, p 243—279
- Jakubowski P.* Der Historische Platz der Philosophischen Anschauungen von Ludwig Boltzmann — Wissensch Ztschr Univer Rostock, 1980, Bd 29, S 71—80
- de Groot P.* Forewort to L Boltzmann «Theoretical physics and philosophical problems» Boston: Ried Comp, 1974, p IX—XIV

УКАЗАТЕЛЬ ИМЕН *

Авогадро А 19, 319
Ампер А М 19, 21, 354, 366, 367

Бартоли А Д 331—336, 338
Бендорф Х 324
Бернсайд У 290, 291, 293
Бертран Ж Л Ф 312, 313, 321
Бойль Р 304, 315
Больцман Л 7, 8, 146, 158, 165, 166, 172, 178, 181, 183, 189, 236, 238, 240, 241, 280, 290, 308, 311, 313, 320, 350, 373, 376, 378, 392—415, 422—424, 449, 452—458, 463, 470
Бошкович Р Ж 415, 416
Бриан Дж Х 312, 393, 397, 398, 400, 405, 408, 409, 411, 412, 416
Броблевский 322
Бэкон Р. 376
Бэрбери С Х 311, 312, 394, 399, 400, 403, 407, 411, 412, 414, 416, 419, 422, 423, 443

Вайнштейн М Б 303
Ван дер Ваальс Ж Д 303, 306, 323
Варбург Э 371
Вебер В Э 354—356, 359, 363, 381
Вейерштрасс К Т В 421
Ви́деман Э. Э Г 306, 331
Вольта А Дж А А 354

Галилей Г 353, 389
Гальвани Л А 354
Гамильтон У. Р 269, 270, 271, 273
Гаснот Дж П 418
Гаусс К Ф. 330, 362
Гегель Г В Ф 375
Гельмгольц Г Л Ф 285, 286, 350, 359, 364, 376, 391, 402, 435, 438, 449
Гербарт И Ф 375
Герц Г. Р. 314, 323, 343, 357—363, 366, 367, 372, 379, 381, 416, 417, 444
Гете И Ф. 322, 352, 368
Гиббс Д. У 323, 365, 370, 390, 391, 449
Гирн Г. А. 338

Дарвин Ч. Р 373, 377
Декарт Р 201, 249
Демокрит 353

Джоуль Дж П 303, 306, 307
Дини У 421
Дюбуа-Реймон Э 364
Дюлонг П 19, 21, 29, 100

Евклид 366

Иохман Э К. Г Г 303

Калверуэлл Э П 312, 341, 392, 394, 397—401, 403, 405—407, 410, 418, 419, 422, 424, 443
Кант И 320, 375, 379, 383
Карно Н. Л С 443, 453, 461, 462
Кекуле С Ф А 321
Кирхгоф Г. Р 308—311, 313, 322, 333, 360, 361—363, 366, 369
Клаузиус Р Ю Е. 13, 21, 25, 28, 83, 96, 99, 100, 188, 241, 303, 306, 315—317, 322, 364—366, 370, 371, 443, 444, 453, 457, 461, 462
Крениг А. К 337
Кундт А А Э Э 371

Лагранж Ж Л. 147, 151, 450
Ланг В 316
Лаплас П С 320
Лармор Ж 397, 401, 405, 407, 408, 410, 411, 443
Лейбниц Г В. 350
Лессинг Г Э 352
Лехер Э 339
Липпман Г 303
Лиссажу Ж А 281, 283
Лиувилль Ж 309, 325, 439, 454, 462, 463
Лодж О Дж 401
Лоренц Х А 313, 407, 412, 444
Лошмидт И И 252, 257, 266—269, 341, 426, 427

Майер Р 364, 376
Максвелл Дж К 30, 36—38, 67, 126, 127, 137, 138, 146, 156—159, 163, 258, 267, 269—280, 284—286, 290, 307—319, 322, 325, 337, 340, 343, 345, 356—360, 363, 367, 371, 376, 381, 397, 400—406, 413—415, 426, 427, 436, 444—446, 454—457, 462

* В Указатель имен внесены фамилии, встречающиеся в трудах Л. Больцмана и Дополнениях.

Указатель составлен Н В Александровой.

- Малер Г. 364, 376
 Маркони Г. 358
 Массон А. Ф. 20, 21, 29
 Мах Э. 368, 373, 376
 Мейер О. Э. 191, 196, 197, 221, 241, 247, 322
 Мейер Р. Э. 321
 Морзе С. 358
 Муассан А. 351
- Нейман Ф. Э. 29, 100, 366
 Ньютон И. 324, 353, 354, 362, 378, 381, 416, 435
- Оствальд В. Ф. 376
- Пикте Р. П. 303
 Планк М. К. Э. Л. 310, 311, 340—349
 Пойнтинг Дж. Г. 381
 Прингсхейм Э. 308
 Пти А. Т. 19, 29, 100
 Пуанкаре Л. 321, 322, 341, 344, 429, 434, 437, 438, 440, 443, 445, 447, 448, 450, 451, 453, 454, 460, 463—469
 Пуассон С. Д. 429, 430
- Рамзай У. 323, 371, 387
 Ранкин В. Дж. М. 99
 Релей Дж. У. 371
 Рентген В. К. 359, 360
 Реньо А. В. 20, 306
 Риман Б. Г. 147
 Рот Ф. 319
 Роуланд Г. А. 359, 360
- Смолуховский М. 323
 Солсбери Р. А. Т. 397, 415, 416
 Стефан Й. 7, 147, 164, 335—339
- Тейлор Б. 139, 159
 Томсон У. (лорд Кельвин) 241, 270, 273, 303, 306, 307, 331, 416
 Тэт П. Г. 270, 273, 316, 317, 412, 416
- Уотсон Г. У. 213, 217, 234, 258, 260, 272, 392, 397—401, 405, 406, 409—411, 422, 423
- Фалес 384
 Фарадей М. 354, 356, 360
 Фитцджеральд Дж. Ф. 397, 400, 401, 407, 413
 Фохт В. 310, 313
 Фуко Ж. Б. 435
 Фурье Ж. Б. 409
- Хазенорль Ф. 19, 66
 Холл Е. Г. 360
 Христиансен Х. 334, 336—339
- Цейнер Г. А. 27
 Цермело Э. Ф. Ф. 341, 437, 444—448, 450, 452, 454, 458, 462, 463, 468, 469
- Шарль Ж. А. С. 304
 Шиллер И. Ф. 352, 374, 391
 Шлемилх О. К. 201
 Шопенгауэр А. 375, 377
- Эдди Г. Т. 331
 Эрстед Х. К. 354
- Якоби К. Я. Г. 100, 108, 111, 137, 309, 439

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	7
------------------------	---

I МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ, ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

О механическом смысле второго начала теории теплоты	9
Исследование равновесия живой силы между движущимися материальными точками	30
О тепловом равновесии между многоатомными молекулами газа	67
Аналитическое доказательство второго начала механической теории теплоты с помощью теорем о равновесии живой силы	83
Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии	100
Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа	125
О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии	190
О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии (реферат предыдущей статьи)	236
Дальнейшие замечания о некоторых проблемах механической теории теплоты	241
Реферат статьи Дж. К. Максвелла «О больцмановской теореме о среднем распределении живой силы в системе материальных точек»	269
О механических аналогиях второго начала термодинамики	280
О равновесии живой силы между поступательным и вращательным движением молекул газа	290
Об определении абсолютной температуры	302
О максвелловском методе вывода уравнений гидродинамики из кинетической теории газов	307
О доказательстве максвелловского закона распределения скоростей молекул газа	308
Еще раз о максвелловском законе распределения скоростей	311
О теории газов. Письмо Бертрону I	312
О теории газов. Письмо Бертрону II	313
О некоторых моих менее известных статьях по теории газов и об их отношении к этой теории	314
Предисловие к первому тому «Лекций по теории газов»	322
Предисловие ко второму тому «Лекций по теории газов»	323
Отрывок из «Лекций по теории газов»	324

II. ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

О связи теплового излучения и второго начала термодинамики, открытой г-ном Бартоли	331
Вывод закона Стефана о зависимости теплового излучения от температуры из электромагнитной теории света	337
О необратимых процессах излучения I	340
О необратимых процессах излучения. II	342
О мнимо необратимых процессах излучения	345

III. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ

О развитии методов теоретической физики в новейшее время	350
Вступительная лекция к курсу натурфилософии	373
О статистической механике	378

ДОПОЛНЕНИЯ

Дискуссия об основаниях молекулярно-кинетической теории газов	392
Э. П. Калверуэлл Доказательство Уотсоном Больцмановской теоремы о постоянстве распределений	392
Дж. Г. Бриан. Проф. Больцман и кинетическая теория газов	393
С. Г. Бэрбери. Минимум-функция Больцмана	394
Э. П. Калверуэлл. Кинетическая теория газов	397
Г. У. Уотсон. Минимум-теорема Больцмана	398
Э. П. Калверуэлл. Письмо в «Nature»	399
Дж. Г. Бриан. Кинетическая теория газов	400
Дж. Лармор. Письмо в «Nature»	401
С. Г. Бэрбери. Кинетическая теория газов	403
Дж. Г. Бриан. Письмо в «Nature»	405
Дж. Ф. Фитцджеральд. Кинетическая теория газов	407
Г. У. Уотсон. Письмо в «Nature»	409
Э. П. Калверуэлл. Минимум-теорема Больцмана	410
Дж. Г. Бриан. Кинетическая теория газов	412
С. Г. Бэрбери. Минимум-функция Больцмана	414
Л. Больцман. О некоторых вопросах теории газов	415
Э. П. Калверуэлл. Письмо проф. Больцмана о кинетической теории газов	422
Л. Больцман. Письмо в «Nature»	424

Дискуссия об основаниях статистической механики	426
И. Лошмидт. О состоянии теплового равновесия в системе частиц с учетом силы тяжести	426
А. Пуанкаре. О задаче трех тел и уравнениях динамики	429
А. Пуанкаре. Механицизм и опыт	434
Э. Цермело. Об одной теореме динамики и о механической теории теплоты	437
Л. Больцман. Ответ на замечания Цермело по поводу теории теплоты . .	444
Э. Цермело. О механическом объяснении необратимых процессов . . .	452
Л. Больцман. О статье г-на Цермело «О механическом объяснении необра- тимых процессов»	458
Л. Больцман. Об одной механической теореме Пуанкаре	463
Л. Больцман. О так называемой <i>H</i> -кривой	470

ПРИЛОЖЕНИЯ

Л. Полак. Людвиг Больцман и развитие молекулярно-кинетической теории газов и статистической механики	476
Комментарии	560
Библиография	576
Указатель имен	585

Людвиг Больцман

Избранные труды

Молекулярно-кинетическая теория газов

Термодинамика

Статистическая механика

Теория излучения

Общие вопросы физики

*Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии
«Классики науки»*

*Редактор Н. В. Александрова
Редактор издательства Э. С. Павлинова
Художественный редактор Т. П. Поленова
Технический редактор Н. Н. Кокина
Корректоры
Р. З. Землянская, И. А. Талалай*

ИБ № 27026

Сдано в набор 09.08.83

Подписано к печати 16.03.84

Т-03583. Формат 70×90^{1/16}

Бумага книжно-журнальная

Гарнитура литературная

Печать высокая

Усл. печ. л. 43,43. Уч.-изд. л. 43

Усл. кр. отт. 44,6. Тираж 3600 экз.

Тип. зак. 4747. Цена 4 р. 80 к.

**Издательство «Наука»,
117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90.
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.**



Ludwig Boltzmann

БОЛЬЦМАН

ИЗБРАН-
НЫЕ
ТРУДЫ



